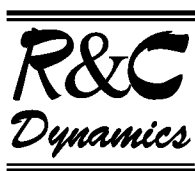


VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM



H. A. LORENTZ

**LECTURES ON
THEORETICAL PHYSICS**

DELIVERED AT THE UNIVERSITY OF
LEIDEN

Authorised translation

by

L. SILBERSTEIN, PH. D., and A. P. P. H. TRIVELLI

VOLUME II

THERMODYNAMICS
EDITED BY T. C. CLAY-JOLLES

MACMILLAN AND CO
LONDON 1927

Г. А. Лоренц

ЛЕКЦИИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

Перевод с англ. М. Е. Гинцбурга
Под редакцией проф. К. В. Астахова

Издание второе

Научно-издательский центр
«Регулярная и хаотическая динамика»

2001

УДК 536

Л 781

Интернет-магазин

MAFFESS

<http://rcd.ru/shop>

Интересующие Вас книги, выпускаемые нашим издательством, дешевле и быстрее всего приобрести через наш интернет-магазин. Регистрация в магазине позволит вам

- подписаться на регулярную рассылку сообщений о книгах;
- самое быстрое приобретение новых книг до поступления их в магазин;
- индивидуальный подход к каждому заказчику.

Внимание! Зарубежных авторов (в т.ч. из стран СНГ) просим направлять свои заказы по адресу

subscribe@uni.udm.ru

Лоренц Г. А.

Лекции по термодинамике. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 176 стр.

В книгу вошли вопросы термодинамики, которые в совокупности образуют то, что принято называть «классической термодинамикой». Достаточно подробно изложены первый и второй законы термодинамики и их применение к бинарным системам, адиабатическим процессам, смешанным кристаллам и пр.

Книга написана крупнейшим физиком-теоретиком конца прошлого столетия и, несомненно, вызовет интерес широкого круга читателей: от студентов и аспирантов до специалистов-математиков, физиков и историков науки.

ISBN 5-93972-033-1

Л 781

© НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001

<http://rcd.ru>

Содержание

Предисловие редактора к первому изданию	9
§ 1. Основные понятия термодинамики	11
§ 2. Первое начало термодинамики	12
§ 3. Другой пример вычисления работы	14
§ 4. Приложение к идеальным газам	16
§ 5. Стационарный ток жидкости через трубу с переменным сечением	18
§ 6. Однородное тело	20
§ 7. Применение первого начала к химии: теплота реакции и температура	23
§ 8. Второе начало термодинамики	24
§ 9. Цикл Карно	25
§ 10. Коэффициент полезного действия. Универсальная функция температуры	26
§ 11. Другой способ определения универсальной функции температуры	29
§ 12. Второе начало для обратимых процессов	30
§ 13. Второе начало для обратимых процессов [общий случай]	31
§ 14. Различные обратимые пути между двумя состояниями. Энтропия	33
§ 15. Несколько простейших приложений	35
§ 16. Отношение теплоемкостей c_p и c_v	38
§ 17. Система с произвольным числом параметров	40
§ 18. Значение полученных общих формул	42
§ 19. Значение второго начала	43
§ 20. Приложения второго начала к адиабатическим процессам	44
§ 21. Сжатие жидкостей	47
§ 22. Опыты по адиабатическому растяжению проволок	49
§ 23. Непосредственный вывод уравнения адиабатических процессов	50
§ 24. Применение к жидким пленкам	52

§ 25. Применение к гальваническому элементу	52
§ 26. Уравнение Клапейрона	55
§ 27. Опытная проверка уравнения Клапейрона (Клаузиус) . .	56
§ 28. Опыты де-Виссера с уксусной кислотой	57
§ 29. Режеляция льда	58
§ 30. Закон Стефана–Больцмана	59
§ 31. Другие выражения второго начала	60
§ 32. Свойства энтропии	61
§ 33. Свободная энергия	63
§ 34. Термодинамический потенциал	64
§ 35. Свободная энергия идеального газа	66
§ 36. Неравновесные состояния	68
§ 37. Необратимые процессы	68
§ 38. Изотермический процесс	69
§ 39. Свободная энергия и работа	70
§ 40. Обобщенные силы	72
§ 41. Условия равновесия	73
§ 42. Система в поле консервативных сил	74
§ 43. Газ или жидкость в поле силы тяжести	74
§ 44. Решение того же вопроса с помощью энтропии	77
§ 45. Система жидкость–пар	79
§ 46. Равновесие трехфазной системы	82
§ 47. Упругость пара над разбавленным раствором	84
§ 48. Различие в давлении пара над чистой водой и над раствором	86
§ 49. Смеси	89
§ 50. Двухкомпонентная система	89
§ 51. Устойчивые и неустойчивые жидкие фазы; равновесие между двумя жидкими фазами	91
§ 52. Равновесие между твердой и жидкой фазами; переохлаждение	93
§ 53. Равновесие трехфазной системы, состоящей из двух компонент	95
§ 54. Равновесие раствора соли с ее твердым гидратом	96
§ 55. Равновесие между двумя растворами различной концентрации	96
§ 56. Система из двух гидратов	97
§ 57. Другой способ построения ζ -кривой	98

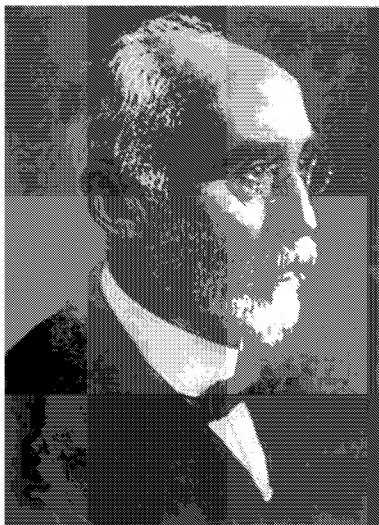
§ 58. Трехкомпонентные системы	99
§ 59. Трехфазная система из трех компонент	100
§ 60. Форма ζ -поверхности	102
§ 61. Условия равновесия между твердой и жидкой фазами . .	103
§ 62. Равновесие двух твердых фаз с жидкими фазами	104
§ 63. Равновесие между двумя жидкими фазами	104
§ 64. Другие способы построения ζ -поверхности	105
§ 65. Смешанные кристаллы	106
§ 66. Равновесие между смесями и растворами	107
§ 67. Неопределенность в выражении термодинамического по- тенциала	107
§ 68. Смесь газов в поле силы тяжести	109
§ 69. Смешение и разделение двух газов	110
§ 70. Парадокс Гиббса	113
§ 71. Обобщение теоремы Гиббса на случай трех и более газов	114
§ 72. Уменьшение свободной энергии при смешении двух газов	115
§ 73. Свободная энергия жидкой смеси	116
§ 74. Общее выражение для свободной энергии смеси	118
§ 75. Случай, когда одна из компонент присутствует в весьма малом количестве	120
§ 76. Равновесие двух фаз, каждая из которых состоит из двух компонент	120
§ 77. Смесь под действием внешних сил	122
§ 78. Вывод уравнений равновесия	123
§ 79. Второй пример системы под действием внешних сил . .	125
§ 80. Осмотическое давление. Закон вант-Гоффа	127
§ 81. Другой вывод закона вант-Гоффа	128
§ 82. Общие условия равновесия многофазных систем	131
§ 83. Равновесие трех фаз	132
§ 84. Вывод условий равновесия с помощью термодинамичес- кого потенциала	133
§ 85. Число независимых условий равновесия	134
§ 86. Сравнение между собой двух состояний равновесия . . .	137
§ 87. Общее соотношение между двумя состояниями равновесия	139
§ 88. Смысл полученного соотношения	141
§ 89. Добавление некоторого весьма малого количества новой компоненты	141
§ 90. Несколько заключительных замечаний	142

§ 91. Диссоциация газа	143
§ 92. Ψ -поверхности ван-дер-Ваальса	145
§ 93. Изменение формы Ψ -поверхности с температурой	148
§ 94. Сечения Ψ -поверхности	148
§ 95. Условия равновесия	150
§ 96. Сосуществующие фазы	151
§ 97. Математическая теория конечных точек складки	153
§ 98. Исследование Ψ -поверхности в окрестности конечной точки складки	154
§ 99. Конечная точка складки первого рода	155
§ 100. Индикатриса, бинадаль и спинодаль	158
§ 101. Определение координат конечной точки складки непосредственно из самого уравнения Ψ -поверхности	159
§ 102. Кривая конечных точек складки	161
§ 103. Изменение давления при бесконечно малом изменении состояния	161
§ 104. Зависимость давления от состава смеси	164
§ 105. Изобары	166
§ 106. Изотермическое сжатие смесей	166
§ 107. Обратная конденсация	168
Предметный указатель	170

Предисловие редактора к первому изданию

Имя Г. А. Лоренца широко известно как имя крупнейшего теоретика-физика конца прошлого столетия. Советские читатели уже познакомились с его замечательными книгами, вышедшими в русском переводе: «Теория электронов» (ГТТИ, 1934 г.), «Теория электромагнитного поля» (ГТТИ, 1933 г.), «Статистические теории в термодинамике» (ОНТИ, 1935 г.), «Лекции по теории излучения» (ГТТИ, 1935).

Во всех этих книгах проявляется исключительное мастерство автора излагать материал с предельной ясностью, четкостью и изумительным, я бы сказал, изяществом. Все эти особенности Лоренца, не только как мыслителя, но и автора, проявляются и в его лекциях по термодинамике, составляющих одну из глав курса теоретической физики. Поэтому нет нужды искать оправдания появлению в русском переводе главы курса теоретической физики Лоренца, посвященной термодинамике. Здесь автор, не останавливаясь подробно на анализе основных термодинамических понятий — как теплоты, работы и т. д. — излагает сущность первого и второго начал термодинамики и дает многие применения их, например, к бинарным системам. Небольшой объем книги обусловил собой некоторую сжатость изложения, однако, не за счет ясности. Книга вполне доступна для чтения лицами, даже мало знакомыми с термодинамикой; бросается в глаза исключительная легкость, с которой автор преодолевает различные трудности, встающие перед ним как автором при изложении того или иного вопроса. В настоящую книгу, естественно, вошли лишь те вопросы тер-



модинамики, которые в своей совокупности образуют то, что принято называть «классической термодинамикой», и, конечно, читатель не найдет здесь изложения теоремы Нернста, аксиоматического обоснования первого и второго начал, учения об активности и т. д.

Эта книга передает то состояние термодинамики, которое обрисовалось к концу прошлого столетия. Отсутствие этих «новых» вопросов термодинамики в настоящей книге не снижает ее достоинства, ибо читатели, в особенности те из них, которые питают особую склонность к термодинамике, найдут в этой книге для себя много ценного и поучительного в форме изложения тех или иных вопросов, ряд ценных замечаний и мыслей и т. д., ибо автор, излагая содержание «классической термодинамики», все же не идет по традиционному пути, принятому при изложении основ и применений термодинамики в виде уделения особого внимания учению об идеальном газе и т. д.

При редактировании перевода этой книги я не считал нужным снабжать ее примечаниями и следил лишь за тем, чтобы перевод возможно точнее передал смысл и сущность изложенного материала.

К. В. Астахов
1946 г.

§ 1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика, или механическая теория теплоты, основана на двух основных принципах: на первом начале — законе сохранения энергии, и на втором начале.

Мы начнем с рассмотрения первого из этих принципов и прежде всего дадим несколько кратких разъяснений основных понятий.

Количество теплоты. Поскольку теплоту следует рассматривать как один из видов энергии, то из закона сохранения этой последней вытекает, что внутреннюю энергию тела можно увеличить или уменьшить двумя способами. Во-первых, предоставляя это тело действию внешних сил, производящих над ним положительную или отрицательную работу, и во-вторых, сообщая этому телу извне или отнимая теплоту. Опыт учит нас, что в наших наблюдениях мы всегда можем различить эти два вида процессов, что, однако, нисколько не мешает нам рассматривать их как процессы существенно одинаковые. Тепловой обмен между двумя телами, таким образом, связывается в нашем представлении — как того и требует молекулярная теория — с работой сил взаимодействия между мельчайшими частицами обоих соприкасающихся тел. Мы будем впредь всегда предполагать, что, имея достаточные сведения о явлении, мы, во-первых, всегда сможем с уверенностью сказать, какой из этих двух процессов имеет место, а во-вторых, сможем определить на основании наблюдений рассматриваемое количество теплоты.

Внутренняя энергия. Внутренняя энергия системы зависит только от ее состояния в данный момент и не зависит от процесса, которым система была приведена в это состояние. Следовательно, внутренняя энергия есть функция только величин, определяющих состояние системы. Чтобы выразить внутреннюю энергию системы в каком-либо ее состоянии определенным числом, необходимо выбрать некоторое «нормальное состояние», для которого энергия системы принимается равной нулю. Это состояние может быть выбрано произвольно. Разность энергий какой-либо системы в двух состояниях A и B не будет зависеть от выбора нормального состояния, а будет функцией лишь самих состояний A и B . О количестве теплоты, полученном телом при

переходе из состояния A в состояние B , того же утверждать нельзя, так как количество теплоты зависит не только от начального и конечного состояний процесса, но также и от самого хода процесса.

Равновесные состояния. Обратимые процессы. Под равновесным состоянием системы мы понимаем состояние, в котором она может находиться неопределенно долго. В подобном состоянии все доступные наблюдению величины, характеризующие систему, например, ее размеры или интенсивность приложенных к системе внешних сил, остаются постоянными. Отсюда следует, что в равновесном состоянии внутренняя энергия также неизменна.

Далее, мы можем представить себе, что данная система путем постепенного изменения внешних сил и сообщения или отнятия соответствующего количества теплоты прошла ряд равновесных состояний, вытекающих непрерывно одно из другого. Это возможно только при условии, что процесс является чрезвычайно медленным. Точнее, мы должны рассматривать предельный случай, к которому сколь угодно приближаются явления по мере того, как они происходят все медленнее и медленнее. Тогда только мы и можем пренебречь отклонениями от равновесия, которых нельзя избежать при быстрых изменениях.

То, что процесс, состоящий из одних только равновесных состояний, может идти также и в обратном направлении, представляется очевидным. Далее, если для перевода при помощи такого процесса системы из состояния A в состояние B требуется затрата некоторого количества теплоты, то при обратном процессе точно такое же количество теплоты должно быть отнято от системы.

Это непосредственно следует из закона сохранения энергии: в обоих процессах работа внешних сил и изменение внутренней энергии одинаковы по абсолютной величине, но противоположны по знаку.

В дальнейшем теплота, сообщенная системе извне, будет считаться положительной, а теплота, отданная системой, отрицательной.

§ 2. Первое начало термодинамики

Согласно первому началу термодинамики теплота, сообщенная системе, равна сумме приращений внутренней энергии и работы, произведенной системой против внешних сил. В символах

$$Q = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + A, \quad (1)$$

где Q — количество теплоты, сообщенное системе, ε — внутренняя энергия, A — произведенная системой работа.

Для бесконечно малого изменения состояния

$$dQ = d\varepsilon + dA. \quad (2)$$

Значение символа d в различных членах здесь разное. Так как ε полностью определяется состоянием системы, то $d\varepsilon$ обозначает здесь [с точностью до малых высшего порядка]¹ изменение этой величины и является, таким образом, полным дифференциалом. С другой стороны, dQ не является изменением некоторой величины Q . В самом деле, не существует такой величины Q , количества теплоты системы, которая бы полностью определялась состоянием системы: dQ есть попросту некоторое весьма малое количество теплоты, сообщенное системе. То же самое относится и к dA ; dA не является полным дифференциалом величины A , а есть лишь некоторая весьма малая работа, произведенная системой.

Написание приведенного выше уравнения предполагает возможность отличить друг от друга теплоту Q и работу A как в нашем представлении, так и при количественном их определении. Возможность этого различия была уже, впрочем, предположена в том разъяснении, которое мы дали в самом начале понятию количества теплоты.

Работа. Под работой силы K мы понимаем величину интеграла $\int K \cos \theta ds$, где θ — угол между направлением силы и элементарным перемещением ds .

В термодинамике мы часто встречаемся со случаем равномерного давления p на поверхность σ , направленного по нормали к этой поверхности. Давление, производимое системой, равно по абсолютной величине и противоположно по знаку давлению извне, так что

$$A = \int \delta \cos \theta p d\sigma = p \int \delta \cos \theta d\sigma = p(v_2 - v_1).$$

Здесь δ — перемещение элемента поверхности $d\sigma$, а θ — угол между перемещением δ и направлением давления p , производимого телом; $\int \delta \cos \theta d\sigma$ является тогда, очевидно, приращением объема, $v_2 - v_1$. Эти

¹Здесь и далее в квадратные скобки заключены примечания редактора перевода.

соотношения сохраняются и тогда, когда вся поверхность или часть ее перемещаются *внутрь*. Тогда θ больше 90° и $\cos \theta$ отрицателен. Для бесконечно малого изменения объема $dA = p dv$, а для конечного расширения при переменном давлении $A = \int p dv$.

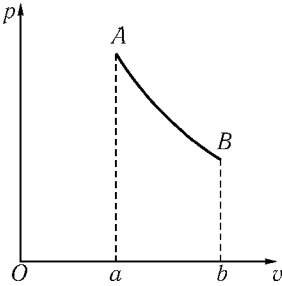


Рис. 1

Отметим, что то же самое давление p будет господствовать повсюду и в самом теле только, когда процесс является *обратимым*, так что тело в любой момент находится в состоянии равновесия.

Работа, произведенная телом, может быть изображена графически на диаграмме pv площадью фигуры, ограниченной кривой, изображающей процесс, двумя параллельными оси p прямыми линиями, проведенными через концы этой кривой, и осью v . На рис. 1 работа представляется площадью фигуры $ABba$.

При изотермическом расширении газа, подчиняющегося закону Бойля–Мариотта, мы получим

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = C \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = C \log \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \log \frac{v_2}{v_1},$$

так как

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = C.$$

§ 3. Другой пример вычисления работы

Приведем еще один пример вычисления работы. Пусть вдоль струны распространяются поперечные колебания (рис. 2). Проведем плоскость p , перпендикулярную к натянутой струне, и определим работу, производимую частью струны, расположенной слева от плоскости p , над частью, расположенной справа от p .

Перемещение можно представить в виде

$$y = a \cos n \left(t - \frac{x}{v} \right),$$

где a — амплитуда, v — скорость распространения волн и $\tau = 2\pi/n$ — период колебаний. Рассматриваемой силой является натяжение струны S , которое с допустимым для малых колебаний приближением мы примем постоянным по всей длине струны, а также не зависящим от времени. Левая часть струны действует на правую по направлению S , т.е. вдоль касательной, которая, конечно, непрерывно меняется. Точкой приложения силы является Q — точка пересечения струны плоскостью p .

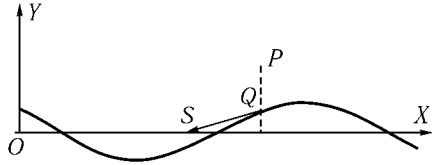


Рис. 2

Смещение точки Q за время dt равно $\frac{\partial y}{\partial t} dt$. Компонента S по оси y равна

$$S_y = S \cos(S, y) = -S \sin(S, x),$$

или, поскольку смещения предполагаются малыми,

$$S_y = -S \operatorname{tg}(S, x) = -S \frac{\partial y}{\partial x}.$$

Работа, производимая за время dt , равна, следовательно, $-S \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} dt$, а работа за весь период:

$$-S \int_0^\tau \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} dt = \frac{n^2 S a^2}{v} \int_0^{2\pi/n} \sin^2 n \left(t - \frac{x}{v} \right) dt = \frac{\pi n S a^2}{v}.$$

Результат, разумеется, положителен, так как левая сторона струны передает энергию правой стороне (колебания распространяются слева направо). Для колебаний, распространяющихся справа налево, работа будет отрицательной, так как в этом случае $y = a \cos n \left(t + \frac{x}{v} \right)$.

Мы можем также сказать, что в течение одного колебания от левой части струны переходит к правой количество энергии, равное $\frac{\pi n S a^2}{v}$. Если производится, скажем, сто волн, то мы можем видеть, так сказать, энергию, которую несут с собой эти сто волн. Величину $\frac{\pi n S a^2}{v}$ можно также рассматривать как энергию, приходящуюся на одну длинную волну.

§ 4. Приложение к идеальным газам

Применим теперь первое начало термодинамики к некоторым простейшим случаям и в первую очередь к идеальным газам. Идеальные газы подчиняются законам Бойля и Гей-Люссака, и их внутренняя энергия не зависит от объема, а зависит только от температуры.

Рассмотрим единицу массы идеального газа; пусть v — ее объем, p — давление и T — температура. Тогда мы можем написать

$$pv = RT.$$

Примем v и T за независимые переменные и рассмотрим бесконечно малое изменение, определяемое dv и dT . Количество теплоты, сообщенное системе, обозначим через dQ . Это — не дифференциал, а просто некоторое весьма малое количество теплоты. Тогда¹

$$\begin{aligned} dQ = d\varepsilon + p dv = d\varepsilon + RT \frac{dv}{v} &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + \\ &+ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T dv + RT \frac{dv}{v}, \end{aligned}$$

и, так как для идеального газа $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T = 0$,

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + RT \frac{dv}{v}. \quad (3)$$

Теплоемкость c определяется как количество теплоты, необходимое для поднятия температуры на 1° ; если исходить из бесконечно малого приращения температуры, то

$$c = \frac{dQ}{dT}.$$

При постоянном объеме

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT,$$

¹Индексами при частных производных здесь и далее указываются величины, которые при дифференцировании считаются постоянными.

откуда c_v , теплоемкость при постоянном объеме,

$$c_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v.$$

Если давление постоянно, то $p dv = R dT$, и

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + \frac{RT}{v} \frac{R}{p} dT = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + R dT.$$

Таким образом,

$$c_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v + R = c_v + R,$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Таким образом, для идеального газа

$$c_p - c_v = R.$$

Пользуясь этим соотношением, можно определить механический эквивалент теплоты. Действительно, зная давление некоторой массы газа, при заданных температуре и объеме можно вычислить R , а следовательно, и $c_p - c_v$, в единицах работы, и в то же время измерить c_p и c_v в тепловых единицах калориметрическим путем.

Теплоемкость газа, определяемая обычным способом, т.е. путем выпуска газа из резервуара через змеевик, помещенный в калориметр с более низкой температурой, есть c_p .

Объем протекающего газа не является постоянным, так же как и давление, ибо газ протекает через змеевик именно благодаря разности давлений. Сосредоточим наше внимание на массе газа, занимающей объем между ab и cd (рис. 3), и проследим ее до тех пор, пока она не займет пространство, заключенное между, скажем, $a'b'$ и $c'd'$. Далее, сделаем упрощающее предположение, что режим является стационарным, так что калориметр получает столько же теплоты, сколько он излучает. Количество излучаемой теплоты может быть определено. Введя эти условия, применим первое начало.

Приращение внутренней энергии равно разности внутренних энергий масс газа, занимающих объемы $cdc'd'$ и $abb'a'$. Оба эти объема должны содержать одну и ту же массу газа, которую мы обозначим через m . Пусть состояние газа в объеме $aa'b'b$ определяется величинами p_1, T_1 ,

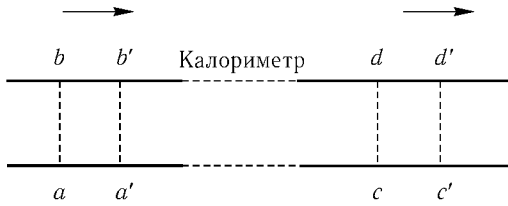


Рис. 3

v_1, ε_1 , причем последние две величины отнесены к единице массы, а состояние в $cc'd'd$ определяется величинами $p_2, T_2, v_2, \varepsilon_2$.

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= m(\varepsilon_2 - \varepsilon_1), \\ A &= m(p_2 v_2 - p_1 v_1)\end{aligned}$$

и, следовательно,

$$Q = m[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1)] = m[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + R(T_2 - T_1)],$$

откуда определяемая теплоемкость равна

$$\frac{Q}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T_2 - T_1} + R = c_v + R = c_p.$$

Только для небольших изменений мы вправе написать

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T_2 - T_1} = c_v.$$

В общем случае $\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T_2 - T_1}$ будет средним значением c_v по данному интервалу температуры; наш опыт дает, таким образом, среднее значение c_p .

Мы пренебрегли кинетической энергией газового потока. Приращение ее равно $\frac{1}{2}m(u_2^2 - u_1^2)$, где u_1 и u_2 — скорости в $aa'b'b$ и $cc'd'd$; этой разностью, впрочем, можно пренебречь.

§ 5. Стационарный ток жидкости через трубу с переменным сечением

Рассмотрим еще стационарный ток жидкости через трубу переменной ширины (рис. 4). Температура в различных сечениях может быть

различной, но стационарной, и в определенных частях трубы может происходить сообщение или отнятие теплоты. Никаких внешних сил, кроме давления, не имеется¹.

Как и в предыдущем случае, рассмотрим жидкость в объеме $acdb$ и применим к ней первое начало. Пусть S_1 и S_2 — площади поперечных сечений, u_1 и u_2 — скорости, а ρ_1 и ρ_2 — плотности жидкости в сечениях ab и cd . Через промежуток времени dt наша масса жидкости займет, скажем, объем $a'c'd'b'$. Работа внешних сил за этот промежуток времени будет равна

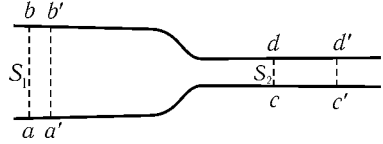


Рис. 4

$$(p_1 S_1 u_1 - p_2 S_2 u_2) dt.$$

Отсюда, если через $q dt$ обозначить количество теплоты, сообщенное за это время, то

$$(p_1 S_1 u_1 - p_2 S_2 u_2 + q) dt$$

будет равно приращению энергии переместившейся массы жидкости, и, следовательно, разности энергий масс жидкости, заключенных в объемах $cc'd'd$ и $aa'b'b$. Масса, заключенная в каждом из этих объемов, равна $\rho_2 S_2 u_2 dt = \rho_1 S_1 u_1 dt$, а значит, разность кинетических энергий равна $\frac{1}{2} \rho_2 S_2 u_2 dt (u_2^2 - u_1^2)$. Разделив на dt , получим искомое уравнение

$$p_1 S_1 u_1 - p_2 S_2 u_2 + q = \frac{1}{2} \rho_2 u_2 S_2 (u_2^2 - u_1^2) + \rho_2 u_2 S_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1),$$

или, деля на $\rho_1 S_1 u_1 = \rho_2 S_2 u_2$:

$$\frac{p_1}{\rho_1} - \frac{p_2}{\rho_2} + q' = \frac{1}{2} (u_2^2 - u_1^2) + \varepsilon_2 - \varepsilon_1.$$

Здесь через ε_1 и, соответственно, через ε_2 обозначена внутренняя энергия, составляющая в сумме с кинетической энергией полную энергию, а через q' — количество теплоты, сообщаемое за время прохождения единицы массы.

¹Следует заметить, что в этом, как и в предыдущем, случае, трение о стенки трубки, если только стенки эти включены в рассматриваемую систему, принадлежит к числу внутренних сил системы, о которых едва ли стоит упоминать.

Это уравнение применимо к обычному случаю течения жидкости по трубе. Его можно применить и к предыдущему случаю, определению c_p для газов, где мы пренебрегали членом $u_2^2 - u_1^2$.

Известный опыт Кельвина и Джоуля с трубой, разделенной пористой перегородкой, является опять-таки частным случаем только что разобранного явления. Газ течет через перегородку, при значительной разности давлений, стационарным потоком. В течение опыта давление по обе стороны перегородки остается постоянным. Нам нужно найти связь между температурами по обе стороны перегородки, считая, что протекание газа через перегородку происходит адиабатически. Членом $u_2^2 - u_1^2$ можно опять пренебречь.

Уравнение приобретает вид:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1, \quad (4)$$

где $v = \frac{1}{\rho}$ — удельный объем. Для идеального газа ε зависит только от температуры, и мы можем написать

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = c_v (T_2 - T_1),$$

или

$$-R(T_2 - T_1) = c_v (T_2 - T_1),$$

откуда следует

$$T_1 = T_2.$$

[Ибо $-R \neq c_v$.]

Если газ не идеальный, то наблюдается разность температур (эффект Джоуля–Кельвина), которую можно найти из уравнения (4) с помощью дальнейших энергетических соображений. Обратно, найдя из опыта разность температур, можно сделать ряд заключений об энергии газа в различных состояниях. Для неидеального газа энергия является функцией не только температуры, но также и объема.

§ 6. Однородное тело

Рассмотрим опять какое-либо однородное тело. Между тремя величинами p , V и T , определяющими его состояние, существует соотношение, называемое уравнением состояния. Поэтому за независимые

переменные могут быть взяты лишь какие-либо две из этих трех величин.

Если за независимые переменные взять v и T , то первое начало принимает вид

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + p dv. \quad (5)$$

Из выполненной работы, равной произведению давления на приращение объема, и количества сообщенной теплоты можно найти, таким образом, приращение энергии. Для жидкостей и твердых тел работой можно часто пренебречь. Так, например, в случае плавления разность энергий жидкой и твердой фаз, взятых при температуре плавления, известна непосредственно из теплоты плавления. Применим это к такому случаю: в сосуде с водой при $-a^\circ$ вызывается внезапное замерзание части воды (например, путем введения маленького кристаллика льда), какая часть воды при этом замерзнет?

Так как извне теплота не сообщается, а произведенной работой мы можем пренебречь, то энергия системы остается неизменной, хотя температура и поднимется до 0° . Пусть у нас 1 кг воды, из которого x кг замерзает. Обозначим энергию единицы массы воды при $-a^\circ$ через ε_2 , при 0° — через ε_1 , а энергию единицы массы льда при 0° — через ε_3 . Тогда

$$\varepsilon_2 = (1 - x)\varepsilon_1 + x\varepsilon_3$$

и

$$x = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} = \frac{ac}{r},$$

где c — средняя теплоемкость воды в интервале между $-a^\circ$ и 0° (c приближенно равно 1), а r — теплота плавления. При $a > \frac{r}{c}$ отсюда получилось бы $x > 1$, что не имеет смысла. Объяснение для этого случая таково: здесь не только вся вода замерзнет, но и окончательная температура льда будет ниже 0° .

В случае испарения работой внешних сил пренебречь уже нельзя. Представим себе единицу массы какой-либо жидкости под давлением ее насыщенных паров и пусть эта жидкость начнет испаряться, причем температура системы остается неизменной. Пусть v_1 и v_2 соответственно — удельные объемы жидкости и пара, r — теплота парообразования,

p — давление, ε_1 — внутренняя энергия жидкости и ε_2 — внутренняя энергия пара. Тогда, согласно первому началу:

$$r = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p(v_2 - v_1),$$

откуда

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + r - p(v_2 - v_1). \quad (6)$$

Это равенство справедливо при любой температуре, и поскольку ε_1 известно для всех температур, то и ε_2 определится как функция температуры. В то же самое время можно определить и так называемую теплоемкость насыщенного пара, которую мы обозначим через h . Величина эта определяется как количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы насыщенного пара для того, чтобы поднять его температуру на 1° при таком регулировании его объема, чтобы пар оставался все время насыщенным.

Прежде всего

$$h dT = d\varepsilon_2 + p dv_2.$$

Дифференцируя (6) по T , т. е. применяя это уравнение к двум температурам, слегка отличающимся друг от друга, находим

$$\frac{d\varepsilon_2}{dT} = \frac{d\varepsilon_1}{dT} + \frac{dr}{dT} - p \frac{dv_2}{dT} + p \frac{dv_1}{dT} - (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT},$$

откуда

$$h = \frac{d\varepsilon_2}{dT} + p \frac{dv_2}{dT} = \frac{d\varepsilon_1}{dT} + \frac{dr}{dT} + p \frac{dv_1}{dT} - (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}.$$

А так как теплоемкость жидкости равна

$$c = \frac{d\varepsilon_1}{dT} + p \frac{dv_1}{dT},$$

то последнее выражение принимает вид

$$h = c + \frac{dr}{dT} - (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}.$$

Строго говоря, c здесь представляет теплоемкость жидкости под давлением ее насыщенного пара, но можно без ощутимой ошибки положить c равной теплоемкости при постоянном давлении.

Клаузиус говорит о теплоемкости насыщенного пара уже в первой своей работе, относящейся к 1857 году. Его исследования привели к блестящим экспериментальным подтверждениям теории.

Измеряя r и p для пара, Клаузиус вывел формулу:

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{273 + t}.$$

Значение h отрицательно, если только температура не весьма близка к критической (для воды 365°C). Таким образом, для получения насыщенного пара более высокой температуры путем сжатия необходимо отнять у пара некоторое количество теплоты. Если насыщенный пар сжимается адиабатически, то он становится ненасыщенным. При адиабатическом расширении он конденсируется.

Для сероуглерода h также отрицательно, для этилового эфира — положительно, для хлороформа — отрицательно ниже 120° и положительно выше этой температуры. Так, при адиабатическом расширении насыщенные пары этилового эфира переходят в ненасыщенные, а при адиабатическом сжатии образуется облако. Это было блестяще подтверждено сначала опытами Гирна, а затем опытами Казена.

§ 7. Применение первого начала к химии: теплота реакции и температура

Рассмотрим в заключение нашего ряда примеров одно из применений первого начала в химии — изменение теплоты реакции с температурой. Пусть A — система, состоящая из нескольких веществ, которая может превратиться в другую систему B . Реакция эта может происходить при разных температурах. Давление будем считать постоянным.

Пусть количество теплоты Q , нужное для превращения системы A в систему B при температуре t , нам известно так же, как количества теплоты, потребные для нагревания A и B от t до $t + dt$; эти величины можно обозначить через $c_A dt$ и $c_B dt$, где c_A и c_B — теплоемкости систем A и B . Из этих данных надо вывести количество теплоты Q , нужное для превращения системы A в систему B при температуре $t + dt$. Поскольку давление считается неизменным, общее количество теплоты, затраченное при превращении A в B , будет одинаковым независимо от того, произойдет ли этот переход при температуре t , или же сначала

мы A нагреем до $t + dt$, переведем A в B при той же температуре $t + dt$, а затем охладим B до температуры t .

Таким образом, мы можем написать:

$$Q = c_A dt + Q' - c_B dt,$$

или

$$\frac{Q' - Q}{dt} = c_B - c_A.$$

Температурный коэффициент теплоты Q , необходимой для превращения A и B , равняется, таким образом, разности теплоемкостей систем A и B . В обратной реакции, при переходе B в A , то же количество теплоты Q будет, наоборот, выделено самой системой.

§ 8. Второе начало термодинамики

Принцип Клаузиуса можно сформулировать следующим образом.

В системе тел невозможны процессы, по окончании которых все тела пришли бы в начальное состояние, кроме двух тел, пришедших в состояние, которое можно получить в результате перехода теплоты от менее нагретого из них к более нагретому. Короче: переход теплоты от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, не сопровождающийся каким-либо другим процессом, невозможен.

Что касается определения «температуры», то здесь можно заметить следующее.

Опыт учит нас, что все тела могут быть расположены в виде восходящего ряда таким образом, что тело, занимающее в этом ряду более высокое место, будет всегда отдавать теплоту телу, занимающему более низкое место.

При этом говорят, что тело, помещенное выше, имеет более высокую температуру. Два тела, которые не отдают теплоты друг другу, займут одно и то же место в этом ряду, и им приписывается одинаковая температура.

Чтобы вывести следствия из принципа Клаузиуса, надо применить «циклы», т. е. процессы, приводящие тело или систему обратно в начальное состояние. Необходимо также все время иметь в виду разницу между обратимыми и необратимыми процессами. Что именно понимается под обратимым процессом, было уже разъяснено в § 4.

§ 9. Цикл Карно

Циклом Карно называется круговой процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических обратимых процессов. На рис. 5 графически представлен на диаграмме p v цикл Карно для идеального газа; здесь AB и CD — изотермы. Соответствующие температуры — T_1 и T_2 , причем всегда предполагается $T_1 > T_2$. AD и BC — адиабаты.

Для изотермического процесса AB необходим тепловой резервуар, сообщающий рабочему телу количество теплоты Q_1 . Мы будем предполагать его обладающим столь большой теплоемкостью, что его температура не понижается при отдаче им теплоты рабочему телу. Во время процесса CD рабочее вещество отдает количество тепла Q_2 другому, подобному же тепловому резервуару R_2 температурой T_2 . Процессы BC и DA не сопровождаются передачей теплоты. Таким образом, площадь $ABCD$ соответствует разности $Q_1 - Q_2$. Действительно, $ABCD$ представляет работу A , произведенную рабочим веществом на всем цикле, а эта работа равна полному количеству теплоты, полученному веществом, так как внутренняя энергия по завершении цикла принимает свое начальное значение.

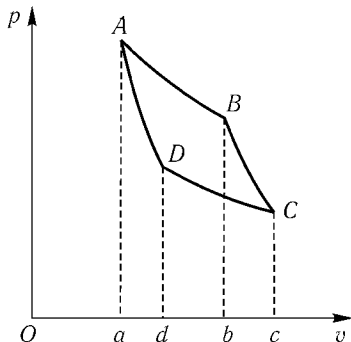


Рис. 5

Если процесс вести в обратном направлении, то количество теплоты Q_2 переходит от резервуара R_2 к резервуару R_1 ; вдобавок еще внешние силы производят над системой работу A , и эта работа также превращается в теплоту, отдаваемую резервуару R_1 , так что этот резервуар получает, в итоге, количество теплоты $Q_1 = Q_2 + A$.

Можно себе представить, что резервуары вступают в контакт с рабочим веществом автоматически, как раз в нужный момент.

Соединив поршень цилиндра, содержащего газ, с осью маховика, мы получили бы двигатель, работающий с нагретым воздухом. Если эта машина станет работать в обратном направлении, теплота будет переходить от менее нагретого к более нагретому резервуару за счет эквивалентного количества работы, произведенной над газом.

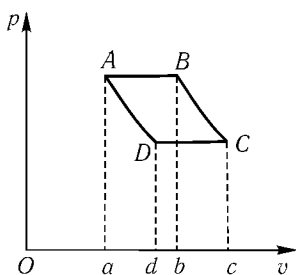


Рис. 6

Подобным же образом можно провести цикл Карно и с другими системами: например, с жидкостью или системой, состоящей частью из воды и частью из пара и т. д. На рис. 6 изображен на p - v -диаграмме цикл Карно для этой последней системы, при этом предположено, что поршень никогда не поднимется столь высоко, чтобы вся вода могла испариться. Изотермы здесь прямые, параллельные Ov : если жидкость и пар соприкасаются друг с другом, то давление при данной температуре имеет вполне определенную величину.

§ 10. Коэффициент полезного действия.

Универсальная функция температуры

Первое важное заключение о цикле Карно состоит в том, что отношение количеств теплоты Q_1 и Q_2 для цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества, а зависит только от температуры резервуаров. Поскольку отношение работы, произведенной системой, к теплоте, отданной R_1 , т. е. $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, называется коэффициентом полезного действия, мы можем сказать короче: коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества.

Чтобы доказать это, положим, что коэффициент полезного действия равен n для одного вещества и n' для другого. Тогда машина, работающая с первым веществом, из общего количества A тепловых единиц, взятых ею у резервуара R_1 , использует на механическую работу nA единиц. Пустим теперь вторую машину в обратном направлении, приводя ее в движение первой машиной. Если первая машина затратит на вторую машину работу, соответствующую nA тепловым единицам, то вторая машина отдаст резервуару R_1 количество теплоты $\frac{n}{n'}A$. Если $n > n'$, то резервуар R_1 получил бы за весь цикл количество теплоты $A\left(\frac{n}{n'} - 1\right)$, такое же количество теплоты потерял бы резервуар R_2 , а оба рабочих вещества вернулись бы, совершив круговой процесс, в начальное состояние. Таким образом, теплота перешла бы от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой при отсут-

ствии изменений во всех остальных телах, что противоречит принципу Клаузиуса. Следовательно, n не может быть больше n' . Аналогично поменяв ролями обе машины, т. е. положив, что первая машина совершает обратный или отрицательный, а вторая — положительный цикл Карно, мы увидим что n не может быть меньше n' . Таким образом, единственная остающаяся возможность есть $n = n'$, что и требовалось доказать.

Отсюда следует:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2).$$

Самый вид этой функции можно определить двумя путями.

Во-первых, мы можем условиться измерять температуру газовым термометром, наполненным идеальным газом. Это сводится к тому, чтобы считать температуру пропорциональной произведению pv в соответствии с законом Бойля–Гей-Люссака $pv = RT$. Проведем цикл Карно с идеальным газом и найдем соответствующее значение $\frac{Q_1}{Q_2}$. Так как значение $\frac{Q_1}{Q_2}$ не зависит от природы рабочего вещества, то полученный результат будет справедлив и во всех других случаях.

На рис. 7 площадь фигуры $abBA$ представляет собой работу, произведенную газом при изотермическом процессе AB , площадь фигуры $dcCD$ — работу при изотермическом процессе CD . Внутренняя энергия, которая для идеального газа зависит только от температуры, во время каждого из этих изотермических процессов меняться не будет. Отсюда, согласно первому началу, площадь фигуры $abBA$ изображает теплоту Q_1 , а площадь $dcCD$, подобным же образом, теплоту Q_2 . Разность этих площадей представляет значение $Q_1 - Q_2$. Но $Q_1 - Q_2$ изображается также площадью фигуры $ABCD$. Это возможно лишь при равенстве площадей $AadD$ и $BbcC$.

Следовательно, работа, произведенная системой при адиабатических процессах AD и BC , одинакова. Это можно заметить и непосредственно, вспомнив, что для адиабаты произведенная работа равна уменьшению внутренней энергии, а внутренняя энергия зависит только от температуры и поэтому эта работа одинакова для обеих адиабат.

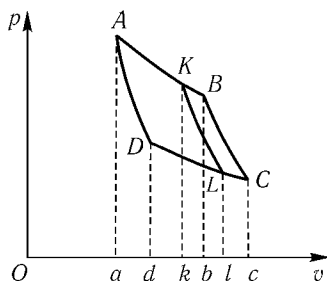


Рис. 7

Возвращаясь к определению $\frac{Q_1}{Q_2}$, возьмем уравнение для малых адиабатических изменений:

$$0 = p dv + \varepsilon'(T) dT,$$

где последний член представляет изменение внутренней энергии, соответствующее изменению температуры на dT .

Но, поскольку $pv = RT$, отсюда получим

$$0 = RT \frac{dv}{v} + \varepsilon'(T) dT$$

дифференциальное уравнение адиабаты. Таким образом, интегрируя:

$$\log v + \frac{1}{R} \int \varepsilon'(T) \frac{dT}{T} = \text{const}$$

и применяя это к расширению от v_1 до v_2 ,

$$\log \frac{v_2}{v_1} + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon'(T) \frac{dT}{T} = 0.$$

Мы видим отсюда, что адиабатическое изменение температуры между двумя заданными ее границами всегда сопровождается изменением в определенном отношении и объема.

Для любой точки K на AB (рис. 7) можно определить такую точку L на DC , чтобы L и K лежали на одной адиабате. Таким образом, $\frac{Ol}{Ok} = q$, где q зависит только от T_1 и T_2 . Далее, по закону Бойля–Гей-Люссака

$$(Ol \cdot lL) : (Ok \cdot kK) = T_2 : T_1,$$

и поэтому

$$Ll : Kk = T_2 : qT_1,$$

так что отношение давлений в двух точках адиабаты также зависит только от температур в этих точках. Следовательно, контуры $aABb$ и $dDCc$, площади которых изображают Q_1 и Q_2 , могут быть получены один из другого путем сжатия и растяжения вдоль осей. Чтобы перейти от первого контура ко второму, надо размеры контура $aABb$ по оси Ov изменить в отношении 1 к q , а по оси Op в отношении qT_1 к T_2 . Для отношения площадей, т. е. для $\frac{Q_1}{Q_2}$, мы найдем, таким образом, $\frac{1}{q} \cdot \frac{qT_1}{T_2} = \frac{T_1}{T_2}$, что и является искомой функцией температуры.

Итак, наш результат имеет вид

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (7)$$

Здесь T_1 и T_2 — температуры, измеренные с помощью термометра с идеальным газом, т. е. абсолютные температуры, определенные из закона $pv = RT$ для идеальных газов.

§ 11. Другой способ определения универсальной функции температуры

Искомую функцию температуры можно получить также и следующим путем.

Абсолютная температура попросту определяется тем, что отношению $\frac{Q_1}{Q_2}$ приписывается значение $\frac{T_1}{T_2}$. Другими словами, чтобы найти отношение абсолютных температур тела 1 и тела 2, мы осуществляем с произвольным рабочим веществом цикл Карно, в котором тела 1 и 2 служат тепловыми резервуарами, и определяем отношение количеств теплоты Q_1 и Q_2 . И поскольку абсолютные числовые значения всех температур известны, то если мы положим разность двух произвольно выбранных температур равной некоторому числу (например, 100 для разности между точкой кипения воды и точкой плавления льда), мы тем самым полностью определим абсолютную температуру. В силу своего определения она всегда положительна.

Определенная таким образом абсолютная температура должна обладать следующим свойством. Осуществим ли мы цикл Карно сначала между температурами t_1 и t_2 (по произвольной шкале), а затем другой цикл Карно между t_2 и t_3 так, чтобы общее количество тепла, отданного и полученного резервуаром R_2 с температурой t_2 за оба цикла, было равно нулю, или же проведем непосредственно цикл Карно между t_1 и t_3 , — отношение абсолютных температур, соответствующих t_1 и t_3 , будет в обоих случаях одно и то же. Это имеет место в действительности.

Пусть при выполнении цикла с R_1 (температура t_1) и R_2 (температура t_2) у резервуара R_1 отнимается количество теплоты Q_1 и резервуар R_2 получает количество теплоты $Q_1/f(t_1, t_2)$. Тогда, по пре-

дыдущему, на цикле R_2 и R_3 у R_2 нужно отнять количество теплоты $Q_1/f(t_1, t_2)$, так что резервуар R_3 получит количество теплоты $Q_1/f(t_1, t_2)f(t_2, t_3)$, тогда как при цикле Карно непосредственно между R_1 и R_3 последний резервуар получает количество теплоты $Q_1/f(t_1, t_3)$. Мы должны получить, таким образом,

$$f(t_1, t_3) = f(t_1, t_2)f(t_2, t_3).$$

Это условие, действительно, соблюдается, если положить

$$f(t_1, t_2) = \frac{T_1}{T_2}.$$

§ 12. Второе начало для обратимых процессов

Формулу $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$, справедливую для цикла Карно, можно записать и так:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

или же

$$\sum \frac{Q}{T} = 0, \quad (8)$$

где слева стоит алгебраическая сумма сообщенных количеств теплоты, деленных на соответствующие температуры.

Рассмотрим теперь произвольный обратимый цикл. Температура системы будет при этом меняться, вообще говоря, непрерывно. Если весь процесс разбить на отдельные достаточно малые ступени и обозначить количество теплоты, полученное рабочим веществом на любой такой ступени, через dQ , то

$$\int \frac{dQ}{T} = 0, \quad (9)$$

что можно рассматривать как обобщение уравнения (8).

Докажем это сначала для системы, состояние которой определяется ее объемом v и давлением p . Тогда весь цикл, изображаемый на рис. 8 замкнутой кривой L , мы рассечем адиабатами ab , dc , ... и изотермами ad , bc , ... на бесконечно малые циклы Карно $adcb$, ... Треугольные

фигуры по краям типа adl будут бесконечно малыми высшего порядка, и ими можно пренебречь. Пусть теперь dQ_{ad} — теплота, полученная системой на ступени ad , а dQ_{bc} — теплота, полученная на bc , причем порядок индексов у dQ показывает направление процесса. Тогда

$$\frac{dQ_{ad}}{dQ_{bc}} = \frac{T_a}{T_b}, \quad \text{но} \quad dQ_{cb} = -dQ_{bc},$$

так что

$$\frac{dQ_{ad}}{T_a} + \frac{dQ_{cb}}{T_b} = 0.$$

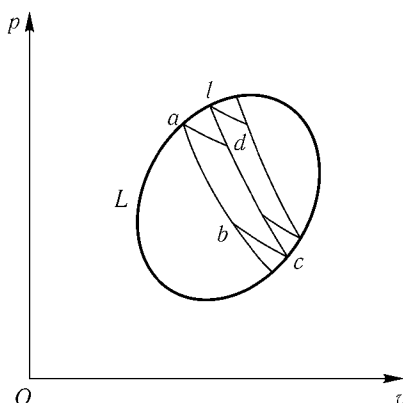


Рис. 8

И если теперь просуммировать все подобные отношения, то получим $\oint \frac{dQ}{T} = 0$, где интеграл распространен на весь заданный замкнутый контур. Действительно, dQ_{ad} можно заменить через dQ_{al} , так как, в силу $dQ_{ld} = 0$, $dQ_{al} + dQ_{da}$, или $dQ_{al} - dQ_{ad}$, есть работа на цикле adl , которая выражается площадью контура adl , бесконечно малой второго порядка.

§ 13. Второе начало для обратимых процессов [общий случай]

Перейдем теперь к общему доказательству равенства $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ для любого обратимого цикла K .

Рассмотрим для этого совершенно произвольный цикл, который разобьем на бесконечно малые ступени. Мы предположим, что в любой момент времени температура всех частей системы одинакова. На каждой из таких ступеней система, имеющая в этот момент температуру T , получает бесконечно малое количество теплоты dQ , могущее быть как положительным, так и отрицательным. Допустим теперь, что каждое из этих количеств dQ получено системой посредством цикла Карно от единственного теплового резервуара R с температурой θ и столь большой емкостью, что в течение всего процесса θ остается постоянной.

Предположим, наконец, что в каждом из этих вспомогательных циклов одним из тепловых резервуаров является R , а другим система, совершающая цикл K . Тогда, согласно (7), количество теплоты, потерянное R на каждой из рассматриваемых ступеней, равно $\theta \frac{dQ}{T}$, а для всего процесса

$$\theta \int \frac{dQ}{T}.$$

Но это выражение не может быть положительным, ибо, поскольку система, совершившая цикл K , так же как и все тела, использованные для вспомогательных циклов, возвратились в начальное состояние, то теплота, отданная резервуаром R , была бы, таким образом, полностью превращена в работу. Но это, согласно принципу Кельвина, невозможно.

Принцип Кельвина гласит: невозможно, чтобы единственным результатом ряда изменений в системе тел являлась потеря некоторым телом A определенного количества теплоты ω и превращение его полностью в работу. Принцип этот тесно связан с принципом Клаузиуса (см. § 8). Действительно, если бы некоторое количество тепла w можно было полностью превратить в работу, то эта работа могла бы быть использована в обратном цикле Карно с телом A в качестве резервуара более высокой температуры с тем, чтобы не только вернуть A теплоту ω , но и сообщить ему некоторое добавочное количество теплоты, отнятое от резервуара B , имеющего более низкую температуру. Единственным результатом обоих процессов был бы тогда переход тепла от B к A , что противоречит принципу Клаузиуса.

Таким образом, выражение $\theta \int \frac{dQ}{T}$, а следовательно, и $\int \frac{dQ}{T}$ не могут быть положительными. Остается лишь возможность $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$. Но поскольку процесс обратимый, то неравенство $\int \frac{dQ}{T} < 0$ для такого процесса влечет за собой $\int \frac{dQ}{T} > 0$ для обратного процесса, что невозможно. Отсюда единственной остающейся возможностью для кругового обратимого процесса является

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Словами: «для всякого кругового обратимого процесса сумма приведенных теплот равна нулю, причем “приведенная” означает “деленная на абсолютную температуру”».

§ 14. Различные обратимые пути между двумя состояниями. Энтропия

Предположим теперь, что из состояния A в состояние B мы можем перейти различными обратимыми путями. Тогда интеграл

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

должен для любого из этих путей иметь одно и то же значение. Действительно, переходя от A к B по пути L_1 , а затем обратно от B к A по пути L_2 , мы совершим полный цикл, для которого значение интеграла $\int \frac{dQ}{T}$ равно нулю. Значение этого интеграла для перехода от A к B будет, следовательно, равно по абсолютной величине и противоположно по знаку значению его для перехода от B к A . Но поскольку пути L_1 и L_2 оба обратимы, то можно перейти от A к B и по пути L_2 , и $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ будет тогда иметь то же самое значение, что и вдоль L_1 .

Выберем теперь некоторое состояние N , с которым можно будет сравнивать все остальные состояния системы¹. Если A — одно из этих состояний, то мы можем себе представить, что система переведена из A в N по какому-то обратимому пути. Этому переходу будет соответствовать определенное значение интеграла $\int \frac{dQ}{T}$, которое, как это показано выше, не зависит от пути перехода и, таким образом, поскольку состояние N выбрано раз и навсегда, зависит только от состояния A . Это значение интеграла $\int \frac{dQ}{T}$ и называется *энтропией* системы в состоянии A .

Мы будем обозначать энтропию всегда через η .

Легко видеть, что величина интеграла $\int \frac{dQ}{T}$ для перехода от A к B по обратимому пути равна возрастанию энтропии при этом переходе. Ибо, поскольку этот интеграл не зависит от пути перехода, система может быть сначала переведена в состояние N , а оттуда в состояние B .

¹См. замечания об энергии в § 1.

Искомый интеграл будет тогда иметь вид:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^N \frac{dQ}{T} + \int_N^B \frac{dQ}{T} = \eta_B - \eta_A, \quad (10)$$

ибо по определению

$$\int_N^B \frac{dQ}{T} = \eta_B, \quad \int_N^A \frac{dQ}{T} = \eta_A, \quad \text{откуда} \quad \int_A^N \frac{dQ}{T} = -\eta_A.$$

Строго говоря, такое определение энтропии имеет силу только для равновесных состояний, так как обратимыми изменениями только эти состояния и достижимы. Но бывают, однако, случаи, в которых, несмотря на отсутствие равновесия, мы все же можем говорить об энтропии. Одним из подобных примеров является вода в присутствии пара, упругость которого ниже максимальной. Если вообразить себе воду и пар отделенными друг от друга перегородкой, то каждая фаза в отдельности будет находиться в состоянии равновесия, и мы можем тогда говорить о сумме энтропий обеих фаз.

Если состояния A и B достаточно мало отличаются друг от друга, то формула (10) получает вид

$$\frac{dQ}{T} = d\eta. \quad (11)$$

Таким образом, если dQ — теплота, полученная телом извне при его переходе из одного равновесного состояния в другое, бесконечно близкое, равновесное состояние, то $\frac{dQ}{T}$ есть полный дифференциал.

В этой его форме второе начало находит себе многочисленные применения. Введя соответствующие переменные, значения которых определяют равновесное состояние, можно выразить dQ через дифференциалы этих переменных, а затем использовать соотношения, которые должны соблюдаться между коэффициентами при этих дифференциалах в выражении для $\frac{dQ}{T}$ для того, чтобы $\frac{dQ}{T}$ было полным дифференциалом. Что касается самого dQ , то его мы получим по первому началу, выразив теплоту, полученную системой, в виде суммы приращения внутренней энергии и работы, произведенной системой.

Что $\frac{dQ}{T}$ — полный дифференциал, это следует, согласно сказанному выше, из равенства нулю $\int \frac{dQ}{T}$ для всякого обратимого цикла. Обратно, если $\frac{dQ}{T}$ есть дифференциал некоторой величины [однозначной функции состояния], то мы можем заключить, что $\int \frac{dQ}{T} = 0$ для всякого обратимого цикла.

Величина dQ сама по себе не является дифференциалом, а представляет собой лишь некоторое бесконечно малое количество теплоты. Для всего цикла $\int dQ$ отличен от нуля и равен работе системы.

Температура T есть интегрирующий делитель выражения для dQ . Существует, конечно, бесконечное число интегрирующих делителей для выражения dQ , но замечательно то, что один из них может играть роль температуры, т. е. величины, определяющей возможность перехода теплоты от одного тела к другому.

Не все интегрирующие делители имеют это физическое значение. Если для какого-то тела, скажем, $\frac{dQ}{D_1}$ будет полным дифференциалом, где D_1 — некоторая функция переменных, определяющих состояние тела, и аналогично D_2 — такая же функция для другого тела, то эти тела могут находиться в равновесии друг с другом и при условии, что D_1 не равняется D_2 .¹

§ 15. Несколько простейших приложений

Рассмотрим теперь несколько простейших приложений второго начала.

Пусть тело имеет температуру T , одну и ту же во всех его участках, занимает объем v и находится под давлением p , нормальным к его поверхности. Между p , v и T существует тогда некоторая зависимость; это справедливо для газов, жидкостей и твердых тел, если последние подвержены только подобному давлению.

¹Из (11) следует, что T — не единственный интегрирующий делитель для dQ , ибо $f(\eta)T$, где $f(\eta)$ — произвольная функция энтропии, есть также интегрирующий делитель. Очевидно, далее, что когда температуры двух тел равны, то подобные произвольно выбранные интегрирующие делители отнюдь не обязаны равняться друг другу.

Возьмем за независимые переменные v и T . Тогда по первому началу

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T dv + p dv,$$

откуда

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T + p \right\} dv.$$

Так как $\frac{dQ}{T}$ — полный дифференциал, то

$$\frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T + p \right] \right\},$$

или

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T + p \right\} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T \partial v} + \frac{\partial p}{\partial T} \right),$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (12)$$

Члены, стоящие в первой части равенства, можно определить опытным путем. Второе начало показывает нам, следовательно, вид зависимости внутренней энергии от объема.

Для *идеальных* газов $pv = RT$, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

и

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v} - p = 0.$$

Мы видим, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. В этом как раз и состояло второе характеристическое свойство, принятое нами для идеального газа (см. § 5); первое такое свойство — справедливость закона $pv = RT$.

Второе начало термодинамики связывает между собой эти два свойства: так как, и обратно, из $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T = 0$ следует

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}, \quad \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T},$$

$$\log p = \log T + \log C,$$

или

$$p = CT.$$

Для бесконечно малого адиабатического изменения

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v dT + p dv = 0,$$

другими словами, уменьшение внутренней энергии равно работе, произведенной газом.

Для конечного изменения это дифференциальное уравнение нужно проинтегрировать. Напишем его в виде

$$c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv = 0.$$

Тогда, в результате интегрирования, если считать теплоемкость c_v постоянной, имеем

$$c_v \log T + R \log v = C,$$

$$c_v \log T + (c_p - c_v) \log v = C,$$

$$\log T + (k - 1) \log v = C,$$

где

$$k = \frac{c_p}{c_v},$$

или окончательно

$$Tv^{k-1} = C = T_0 v_0^{k-1}. \quad (13)$$

Если из этого уравнения и из $pv = RT$ исключить температуру, то получим

$$pv^k = \text{const} = p_0 v_0^k, \quad (14)$$

а если исключить объем:

$$T^k p^{1-k} = \text{const} = T_0^k p_0^{1-k},$$

или

$$\frac{1}{T} p^{1-\frac{1}{k}} = \text{const}. \quad (15)$$

Формулы (13), (14) и (15) принадлежат Пуассону. Они справедливы для обратимых адиабатических изменений в идеальных газах.

§ 16. Отношение теплоемкостей c_p и c_v

Численное значение k может быть определено путем адиабатического расширения газа. Возьмем баллон шарообразной формы, наполненный газом при давлении p_1 , превосходящем атмосферное давление p_0 , и температуре T , равной температуре окружающей среды. Баллон сообщается с трубкой с широким краном на конце. Откроем кран, тогда газ быстро, а следовательно, и адиабатически, расширится, пока давление в баллоне не сравняется с p_0 . Температура газа упадет при этом до T' . Как только газ расширился таким образом, кран снова закрывается. Через некоторое время температура газа в баллоне возвратится к своему начальному значению T , а давление возрастет до p_2 ; при этом $p_1 > p_2 > p_0$.

Последний процесс произойдет при постоянном объеме, так что

$$\frac{p_0}{T'} = \frac{p_2}{T}, \quad \text{или} \quad T' = T \frac{p_0}{p_2}.$$

Первый процесс — адиабатический; применив к нему формулу Пуассона, получим:

$$\frac{p_1^{1-\frac{1}{k}}}{T} = \frac{p_0^{1-\frac{1}{k}}}{T'} = \frac{p_0^{-\frac{1}{k}} p_2}{T},$$

откуда

$$p_1^{1-\frac{1}{k}} = p_0^{-\frac{1}{k}} p_2; \quad p_1^{k-1} = p_0^{-1} p_2^k,$$

или

$$(k-1) \log p_1 = k \log p_2 - \log p_0,$$

и окончательно

$$k = \frac{\log p_1 - \log p_0}{\log p_1 - \log p_2}.$$

Так как $p_1 > p_2 > p_0$, то $k > 1$.

Если давления мало отличаются друг от друга, то разности их логарифмов приблизительно пропорциональны разностям самих давлений, и формула получает вид

$$k = \frac{p_1 - p_0}{p_1 - p_2}.$$

Лучшее определение k по этому методу принадлежит Рентгену (*Pogg. Ann.*, CXLI, 1870). Рентген работал с большим шарообразным баллоном емкостью в 70 литров. Давления измерялись металлическим манометром — волнистой пластинкой германского серебра [german silver], укрепленной в одном из отверстий баллона. Малейшее движение пластинки, обусловленное изменением давления в баллоне, сообщалось одновременно и зеркальцу, связанному с пластинкой. Угол отклонения зеркала можно было измерять с помощью оптической трубы и шкалы. Так как деления линейки были прокалированы уже заранее, то по линейке можно было прямо отсчитывать миллиметры ртутного столба.

Во время этих опытов возник ряд вопросов. Оказывала ли влияние быстрота истечения? Действительно ли процесс был адиабатическим? Можно ли применять здесь формулы, справедливые для идеальных газов? Рентген исследовал даже упругое последствие металлической пластинки — манометра.

Рентген получил следующие значения для k при опытах с сухим атмосферным воздухом при 17° :

1,4068	1,4032
1,4036	1,4050
1,4073	1,4051
1,4047	1,4049
1,4063	1,4064

где среднее $k = 1,4053$, причем третья цифра еще достоверна: вероятная ошибка равна 0,00027.

Реньо получил для воздуха $c_p = 0,2375$ кал. Тогда можно вычислить c_v , затем и $c_p - c_v = R$. Но R можно вычислить и в единицах

механической работы, пользуясь равенством $R = \frac{p_0 v_0}{T}$, где p_0 , v_0 и T получаем, зная удельный вес воздуха при 0°C и давлении в 760 мм; литр воздуха при этих условиях весит 1,293 г. Если p_0 и v_0 выражены в единицах системы CGS, то R выразится в эргах. Таким образом находим механический эквивалент теплоты. Одна малая калория эквивалентна $419 \cdot 10^5$ эргов.

§ 17. Система с произвольным числом параметров

Рассмотрим теперь более общий случай систему, состояние которой B определяется, кроме температуры T , некоторым числом (n) параметров $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. Внутренняя энергия системы ε является функцией всех этих величин. Приращение ε при переходе из B в бесконечно близкое состояние B' , определяемое значениями параметров $\alpha + d\alpha, \beta + d\beta, \dots, T + dT$, равно

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT. \quad (16)$$

Внешняя работа, как легко видеть, может быть выражена в форме:

$$A d\alpha + B d\beta + \dots + \Theta dT,$$

где A, B и т. д. функции независимых переменных $\alpha, \beta, \dots, T$.

Первое начало принимает тогда вид:

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} + A \right) d\alpha + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} + B \right) d\beta + \dots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \Theta \right) dT. \quad (17)$$

Параметры $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ можно выбрать так, чтобы в выражении работы отсутствовал член ΘdT . Действительно, всегда можно ввести такие параметры, что пока они не меняются, внешняя работа не производится, вне зависимости от изменения температуры. Если взаимодействие между системой и окружающей средой носит обычный, механический характер, то за $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ достаточно принять геометрические величины, определяющие размеры и форму системы, включая сюда и взаимное расположение ее частей, а следовательно, и положения точек приложения сил. Если величины эти, которые можно назвать обобщенными координатами, остаются постоянными, то над

системой извне никакой работы не производится. Как примеры подобного рода координат укажем объем тела, длину стержня, его угол кручения и т. п. Коэффициенты $A, B, C, \dots$ можно назвать обобщенными силами. Их смысл зависит от смысла параметров $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. Так, например, если α — объем газа, то работа равна $p d\alpha$, так что $A = p$. Точно так же обобщенная сила, соответствующая длине стержня, это сила, с которой стержень растягивается в длину, обобщенной силой для угла кручения будет момент кручения, который дает стержень на одном из своих концов. Таким образом,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} + A \right) d\alpha + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} + B \right) d\beta + \dots + \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT, \quad (18)$$

но $\frac{dQ}{T}$ должно быть по второму началу в то же время полным дифференциалом ($d\eta$). Отсюда вытекает ряд условий, число которых равно числу сочетаний по два из независимых переменных. Эти условия распадаются на 2 группы. Одна из них содержит зависимости типа

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} + A \right) \right\} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} + B \right) \right\},$$

или, так как T не зависит от α и β ,

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = \frac{\partial B}{\partial \alpha}. \quad (19)$$

Зависимости эти имеют место лишь тогда, когда система определяется больше, чем одним параметром вида $\alpha, \beta, \dots$, и показывают, что обобщенные силы суть частные производные по $\alpha, \beta, \dots$ одной и той же функции W :

$$A = \frac{\partial W}{\partial \alpha}, \quad B = \frac{\partial W}{\partial \beta} \quad \text{и т. д.,}$$

так что $A d\alpha + B d\beta + \dots$ есть полный дифференциал функции W , если T постоянно. Другими словами, работа внешних сил при постоянной температуре есть полный дифференциал. Это можно доказать и проще: раз для всего цикла $\int \frac{dQ}{T} = 0$, то $\frac{dQ}{T}$ — полный дифференциал; если, далее, T постоянно, то $\int dQ = 0$, так что dQ , а значит, и работа суть полные дифференциалы.

Условия второй группы получаются комбинированием последнего члена формулы (18) со всеми остальными членами. Мы получим тогда уравнения типа

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} + A \right) \right\},$$

или, в развернутом виде,

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_{T, \beta, \dots} = -A + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\alpha, \beta, \dots}, \quad (20)$$

и аналогично

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} \right)_{T, \alpha, \dots} = -B + T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\alpha, \beta, \dots}$$

и т. д.

§ 18. Значение полученных общих формул

Чтобы уяснить себе смысл этих формул, надо вспомнить, что над телом могут быть произведены измерения двух типов. В измерениях первого типа, калориметрических, мы измеряем количество теплоты, а в измерениях второго типа нас интересуют только T , обобщенные координаты $\alpha, \beta, \dots$ и обобщенные силы $A, B, \dots$. Измерение второго типа можно назвать исследованием упругости в самом широком смысле этого слова. Таковы, например, в случае газа определение давления, как функции температуры и объема, для растянутого тела — исследование зависимости натяжения от размеров и температур тела. Представим себе, что эти исследования упругости произведены настолько полным образом, насколько это возможно, так что обобщенные силы $A, B, \dots$ известны как функции $\alpha, \beta, \dots, T$, и спросим себя, сколько калориметрических измерений еще потребуется, чтобы найти остальные величины, фигурирующие в уравнении, т. е. $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}, \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}, \dots, \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$. Если эти $n + 1$ производные известны для всех возможных значений $\alpha, \beta, \dots, T$, то мы знаем также и энергию, как функцию этих величин, в которой, как и следовало ожидать, некоторая произвольная постоянная остается неопределенной.

Посмотрим сначала, сколько калориметрических измерений потребуется, если не пользоваться вторым началом. Потребуется, очевидно, $n + 1$ калориметрическое измерение, чтобы определить из уравнения (17), в котором, однако, Θ уже отсутствует, значения $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}, \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}, \dots, \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ для заданных значений $\alpha, \beta, \dots, T$. Соответствующие опыты таковы: начиная от одного и того же начального состояния, берем $n + 1$ взаимно независимую комбинацию приращений $d\alpha, d\beta, \dots, dT$ и измеряем как сами эти приращения, так и dQ . Под взаимно независимыми комбинациями приращений здесь понимаются комбинации, доставляющие взаимно независимые уравнения между $n + 1$ производными. Для этой цели можно, например, осуществить ряд опытов, в каждом из которых меняется только одна из величин $\alpha, \beta, \dots, T$, или же один опыт при постоянных $\alpha, \beta, \dots$ комбинировать с n другими, где меняются T и α , T и β , и т. д. Некоторые из этих опытов можно осуществить адиабатическим путем ($dQ = 0$), так что измерять придется лишь приращения $d\alpha, d\beta, \dots, dT$.

Повторяя подобного рода опыты для всевозможных начальных состояний, мы определим ε и ее производные, как функции $\alpha, \beta, \dots, T$. Полученные результаты позволят также проверить опытным путем закон сохранения энергии. Если, к примеру, $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}$ и $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}$ известны, как функции $\alpha, \beta, \dots, T$, то можно проверить соотношение

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} \right).$$

Само собой разумеется, если эта проверка не требуется, то достаточно и меньшего числа калориметрических измерений.

§ 19. Значение второго начала

Мы можем теперь сказать, что значение второго начала заключается в том, что оно позволяет еще больше сократить число необходимых калориметрических измерений. Действительно, значения $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}, \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}, \dots$ можно получить и с помощью уравнений (20).

Таким образом, можно получить для ε выражение вида

$$\varepsilon = F(\alpha, \beta, \dots, T) + \varphi(T), \quad (21)$$

где неизвестной остается лишь функция $\varphi(T)$. Для решения задачи достаточно тогда сделать по одному калориметрическому измерению для каждого значения температуры, при которых начальные значения $\alpha, \beta, \gamma \dots$, а также способ, каким меняются эти параметры и температура, могут быть выбраны по произволу. Действительно, каждое из таких измерений дает нам $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$, а значит, по формуле (21), и значение $\frac{\partial \varphi}{\partial T}$.

Из этих соображений следует, например, что для углекислоты, если заданы ее изотермы, а теплоемкость ее при постоянном давлении измерена как функция температуры для какого-то одного значения давления, притом произвольно выбранного, то будут известны внутренние энергия и теплоемкость углекислоты для всех ее состояний.

Не требует особого упоминания, что если при этом сделано больше измерений, чем необходимо, то тем самым дастся возможность проверить различными способами второе начало.

Выше было получено соотношение

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha ;$$

выведем из него некоторые следствия. Согласно формуле (17), $\left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A \right\} d\alpha$ представляет собой количество теплоты dQ_α , которое необходимо сообщить, чтобы вызвать увеличение α на величину $d\alpha$; получаем, таким образом:

$$\frac{dQ_\alpha}{d\alpha} = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha .$$

Правая часть этого соотношения показывает, как сила меняется с температурой, а левая часть равенства дает теплоту, которую нужно сообщить системе при изотермическом изменении.

§ 20. Приложения второго начала к адиабатическим процессам

Мы можем теперь рассмотреть адиабатические процессы различного рода, как, например, быстрое растяжение закрученного стерж-

ния или быстрое закручивание растянутого. Оба этих адиабатических процесса сопровождаются изменением температуры. Предположим, что $\beta, \gamma, \dots, \nu$ постоянны, а меняются лишь α и T . Тогда

$$\left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A \right\} d\alpha + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha dT = 0,$$

откуда

$$dT = \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha} d\alpha.$$

Эта формула дает приращение температуры при изменении одного из параметров в случае адиабатического процесса. Коэффициент $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha$ — теплоемкость при постоянных параметрах; можно допустить, что эта теплоемкость может быть измерена, тогда как $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A$ непосредственно измерить нельзя. Но из равенства (20) следует:

$$dT = - \frac{T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha} d\alpha, \quad (22)$$

где уже все величины доступны измерению. Применив эту формулу для воды, получим, заменяя α через объем и A через давление:

$$dT = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{c_v}.$$

Эта формула не совсем, однако, удобна для приложений, ибо dv измерить трудно. Преобразуем ее, рассматривая для этой цели более общий случай.

Пусть снова $\beta, \gamma, \dots, \nu$ постоянны, а α меняется. Тогда изменение α повлечет за собой изменение T , а следовательно, изменится и обобщенная сила A . Так как A — функция $\alpha, \beta, \dots, T$, то

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_T d\alpha + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha dT.$$

Подставляя сюда выражение для $d\alpha$ из формулы (22), имеем

$$dA = \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_T - \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha}{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha} + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha \right\} dT, \quad (23)$$

что дает изменение температуры, обусловленное резким изменением обобщенной силы A . Чтобы выяснить значение формулы (23), вычислим теплоемкость при постоянных $\beta, \gamma, \dots, \nu$ и A .

Во-первых,

$$dQ = \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A \right\} d\alpha + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha dT,$$

затем, при постоянном A ,

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_T d\alpha + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha dT = 0,$$

так что

$$d\alpha = -\frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha}{\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_T} dT. \quad (24)$$

Подставляя найденное значение $d\alpha$ и выражение для $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A$, полученное выше [§ 19], в выражение для dQ , имеем

$$dQ = \left\{ -T \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha^2}{\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_T} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\alpha \right\} dT.$$

Величина, стоящая в фигурных скобках, — теплоемкость при постоянном A ; обозначим ее через c_A . Сопоставив этот результат с уравнени-

ем (23), находим

$$dA = -\frac{1}{T} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha}\right)_T}{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\alpha} c_A dT$$

или, согласно уравнению (24),

$$dT = -T \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\alpha}{\left(\frac{\partial A}{\partial \alpha}\right)_T c_A} dA = \frac{T}{c_A} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_A dA. \quad (25)$$

Это — классическая формула, дающая изменение температуры при адиабатическом процессе.

§ 21. Сжатие жидкостей

Приведем несколько приложений формулы (25). Начнем с адиабатического сжатия жидкостей; многочисленные эксперименты в этой области проделал Джоуль. Для этого случая наша формула принимает вид

$$dT = \frac{1}{c_p} T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp = \frac{\alpha v T}{c_p} dp, \quad (26)$$

где α — коэффициент расширения при постоянном давлении. Возрастание давления сопровождается, вообще говоря, повышением температуры. Исключение представляет собой вода ниже 4°C , когда α отрицательно.

Джоуль произвел многочисленные опыты подобного рода. Он резко увеличивал давление, помещая на поршень гири и измеряя при помощи термостолбика соответствующее изменение температуры. Строго говоря, для конечных изменений давления уравнение (26) следовало бы проинтегрировать. Но так как объем жидкости при росте давления уменьшается очень мало и изменения температуры при этом также весьма малы, то и для конечных изменений давления мы спокойно можем написать

$$\Delta T = \frac{\alpha v T}{c_p} \Delta p.$$

Джоуль работал с рыбьим жиром. Ниже приведены некоторые из его результатов.

Δp (в $\text{кг}/\text{см}^2$)	Начальная температура (в $^{\circ}\text{C}$)	ΔT наблюдаемое	ΔT вычисленное
8,19	16,00	0,0792	0,0886
16,17	17,27	0,1686	0,1758
29,17	16,27	0,2663	0,2837

$$c_p = 0,5223 \text{ кал},$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0,0007582.$$

Еще интереснее опыты Джоуля с водой, давшие такие результаты:

Δp (в $\text{кг}/\text{см}^2$)	Начальная температура (в $^{\circ}\text{C}$)	ΔT наблюдаемое	ΔT вычисленное
26,19	1,20	−0,0083	−0,0071
26,19	5,00	0,0044	0,0027
26,19	11,69	0,0205	0,0197
26,19	18,38	0,0314	0,0340
26,19	30,00	0,0544	0,0563
26,17	31,17	0,0394	0,0353
26,17	40,40	0,0450	0,0476

Результаты эти были одним из первых опытных подтверждений второго начала. Без помощи второго начала нельзя предсказать исхода этих опытов. В этом случае можно было бы лишь утверждать, что благодаря работе, произведенной над жидкостью при адиабатическом сжатии, внутренняя энергия, зависящая от объема и температуры, должна возрасти, но как это повлияет на температуру, наперед сказать нельзя. Замечательно, что при адиабатическом сжатии воды при температуре, низшей чем на 4°C , температура падает, несмотря на возрастание внутренней энергии.

§ 22. Опыты по адиабатическому растяжению проволок

Другая серия экспериментов посвящена адиабатическому растяжению металлических проволок. Координатой α явится тогда длина l , а сила A есть $-P$, сила натяжения, взятая с минусом, ибо при своем удлинении на dl проволока производит работу $-P dl$. Таким образом,

$$dT = -\frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P dP.$$

c_P здесь есть теплота, нужная для повышения температуры всей проволоки на 1° . Если натяжение постепенно возрастает от P_0 до P , то

$$T - T_0 = - \int_{P_0}^P \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P dP,$$

или

$$T - T_0 = -\frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P (P - P_0). \quad (27)$$

Подобного рода опыты были проделаны Джоулем, но его результаты, однако, не вполне хороши. Наилучшие результаты получил Хага (Haga) (*Wied. Ann.* XV, 1882).

В его опытах изменение температуры растягиваемой проволоки измерялось термопарой, образованной самой проволокой и обмотанной вокруг нее другой тонкой проволокой. Результаты были сопоставлены с формулой

$$\Delta T = -\frac{T\alpha}{A\omega c_P} \Delta P,$$

где A — механический эквивалент теплоты, а ω — масса единицы длины проволоки. Эту последнюю формулу мы получаем из уравнения (27). Действительно, в уравнении (27) c_P обозначает теплоемкость всей проволоки, выраженную в механических единицах, значит, ее можно заменить через $Al\omega c_P$, где $c_P \equiv$ удельная теплоемкость, выраженная в калориях. Далее

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P = \alpha l.$$

Для падения температуры стальной проволоки диаметром в 1,6 мм, растягиваемой с силой в 21,715 кГ при 17,1° С, Хага получил такие цифры:

0,1042; 0,1050; 0,1046; 0,1051; 0,1018; 0,1043; 0,1026; 0,1030 со средним $\Delta T = -0,1038$.

Вторая серия опытов при таком же натяжении, но при $t = 17^\circ \text{С}$, дала среднее $\Delta T = -0,1049$, а в третьей, при $t = 16,70^\circ \text{С}$, ΔT равнялась $-0,1054$.

Для проволоки из германского серебра [german silver] диаметром в 0,105 мм при растягивающей силе в 13,05 кГ Хага нашел среднее $\Delta T = -0,1063$, а при силе в 21,30 кГ $\Delta T = -0,1725$. Эти результаты подтверждают, что изменение температуры пропорционально изменению растягивающей силы, так как дают для падения температуры на 1 кГ нагрузки цифры 0,00814 и 0,00812. После тщательного определения c_p , ω и коэффициента расширения α для стальной проволоки и проволоки из германского серебра из той же формулы был вычислен механический эквивалент теплоты. Для опытов со стальной проволокой Хага получил $A = 437,8$ кГ, а для германского серебра $A = 428,1$ кГ. Чтобы получить A в эргах, надо эти цифры умножить на $981 \cdot 10^5$, тогда получится $427 \cdot 10^5$ и $420 \cdot 10^5$ эргов, а в настоящее время механический эквивалент теплоты считается равным $419 \cdot 10^5$ эргов.

Не особенно сильно растянутая резина обладает отрицательным коэффициентом расширения. Тогда можно наперед утверждать, что при адиабатическом растяжении она нагреется, что и было доказано на опыте; это можно обнаружить просто, прикоснувшись к ней губами.

§ 23. Непосредственный вывод уравнения адиабатических процессов

Уравнение (25) можно вывести и непосредственно из первого и второго начала. Возьмем вместо $\alpha, \beta, \dots, T$ за независимые переменные $A, \beta, \gamma, \dots, T$, тогда

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A} + A \frac{\partial \alpha}{\partial A} \right) dA + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} + B + A \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \right) d\beta + \dots$$

$$\dots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + A \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) dT.$$

А для таких адиабатических процессов, когда меняются лишь A и T ,

$$dT = - \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A}\right)_T + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial A}\right)_T}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_A + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_A} dA.$$

Преобразуем числитель, применив второе начало: воспользуемся тем, что $\frac{dQ}{T}$ есть полный дифференциал. Это даст

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A}\right)_T + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial A}\right)_T \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial A} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_A + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_A \right] \right\},$$

т. е.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T \partial A} + A \frac{\partial^2 \alpha}{\partial T \partial A} \right) - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A}\right)_T + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial A}\right)_T \right] = \\ = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial A \partial T} + A \frac{\partial^2 \alpha}{\partial A \partial T} + \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right), \end{aligned}$$

и окончательно

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A}\right)_T + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial A}\right)_T = -T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_A.$$

Подставив это выражение в числитель и заметив, что знаменатель

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_A + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_A$$

есть не что иное, как коэффициент при dT в выражении для dQ , т. е. теплоемкость c_A при постоянном A , мы получаем искомую формулу (25).

В качестве упражнения читатель может за независимые переменные взять все силы. В наиболее общем случае за переменные можно взять любые величины, будь то обобщенные силы или параметры. Нужно только, чтобы число этих переменных было достаточным.

§ 24. Применение к жидким пленкам

Рассмотрим тонкую плоскую пленку. Состояние такой пленки полностью определяется ее площадью σ и температурой T . Обозначим через $2H$ натяжение пленки на единицу ее длины. Тогда работа системы равна $-2H d\sigma$; таким образом, A в формуле (20) надо заменить через $-2H$, а α — через σ . Это дает

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma}\right)_T = 2H - 2T \frac{\partial H}{\partial T}. \quad (28)$$

Между тем, в случае статической проблемы мы имели бы попросту

$$2H = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma}\right)_T.$$

Применим уравнение (17). Положив $dT = 0$ и пользуясь уравнением (28), находим

$$dQ = -2T \frac{\partial H}{\partial T} d\sigma$$

количество теплоты, которое нужно сообщить пленке при увеличении ее площади, чтобы температура пленки осталась неизменной. Знак dQ определяется знаком $\frac{\partial H}{\partial T}$. При адиабатическом расширении пленки изменение температуры равно

$$dT = \frac{2T}{c_\sigma} \frac{\partial H}{\partial T} d\sigma.$$

Если для адиабатического расширения пленки необходимо сообщить теплоту извне, то при адиабатическом сжатии температура будет падать.

§ 25. Применение к гальваническому элементу

В этом случае переменная α не является геометрической величиной. Предположим, что элемент обратим; под обратимостью элемента мы понимаем следующие его свойства: пока элемент разомкнут и предоставлен самому себе, при постоянной температуре в нем никаких процессов происходить не будет; если же пропустить через элемент одинаковые количества электричества: один раз в прямом и другой раз

в противоположном направлениях, то в силу электролитических процессов в элементе произойдут равные, но по сути противоположные изменения. Пусть E — разность потенциалов между положительным полюсом P и отрицательным полюсом N в состоянии равновесия. Эта величина послужит нам мерой электродвижущей силы. Обозначим через e алгебраическую сумму всех количеств электричества, протекших через элемент, считая с некоторого начального момента; при этом ток от N к P будем считать положительным.

Ограничимся случаем, когда внутреннее состояние элемента полностью определяется e и T . Если e возрастет на de , элемент совершит работу $E de$, так что E играет здесь роль обобщенной силы A .

Чтобы доказать это, представим себе, что заряд переносится с одного полюса элемента на другой с помощью маленького пробного шарика или же что полюсы элемента приключены к пластинам конденсатора.

В последнем случае для переноса через элемент некоторого количества электричества de с отрицательной на положительную пластину конденсатора надо пластины несколько приблизить друг к другу. Какова работа внутренних сил при этом процессе?

Плотность энергии электрического поля между пластинами конденсатора, выраженная в «рациональных»¹ электростатических единицах, равна

$$\frac{1}{2} \frac{E^2}{d^2}, \quad (29)$$

где d — расстояние между пластинами. Если теперь S — площадь каждой из пластин, то энергия конденсатора равна, следовательно,

$$\frac{1}{2} \frac{E^2 S}{d}.$$

Дадим величине d приращение δd ; тогда приращение энергии будет равно

$$-\frac{1}{2} \frac{E^2 S}{d^2} \delta d. \quad (30)$$

Но приращение энергии должно равняться сумме работы элемента и работы внешних сил, затраченной на перемещение друг относительно друга пластин конденсатора. Эта последняя равна

$$\frac{1}{2} \frac{E^2 S}{d^2} \delta d, \quad (31)$$

¹[Система Хевисайда — Лоренца.]

ибо электрическое натяжение вдоль силовых линий дается формулой (29), так что сила притяжения между пластинами равна

$$\frac{1}{2} \frac{E^2 S}{d^2}.$$

Чтобы найти работу, произведенную элементом, надо вычесть равенство (31) из равенства (30). Так как заряд пластины P равен $\frac{ES}{d}$, то $de = -\frac{ES}{d^2} \delta d$ и, окончательно, работа элемента составит

$$E de.$$

Это справедливо при любом выборе единиц, при условии, что единицы электрического заряда соответствуют единицам разности потенциалов или электродвижущей силы.

Итак, мы нашли, что

$$dQ = \frac{\partial \varepsilon}{\partial e} de + \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT + E de,$$

откуда выведем дальнейшие соотношения, пользуясь тем, что $\frac{dQ}{T}$ — полный дифференциал, или сразу же применяя уравнение (20). Тогда

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial e} = -E + T \frac{dE}{dT}, \quad (32)$$

где $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_e$ заменяем через $\frac{dE}{dT}$, считая, что прохождение электричества через элемент не меняет его электродвижущей силы.

Полученный результат отличен от того соотношения, которое дала прежняя теория [гальванического элемента], именно

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial e} = -E. \quad (33)$$

Это простое правило выведено в предположении, что dQ и dT оба равны нулю. Если формула (33) выдерживает в некоторых случаях проверку на опыте, то лишь по малости члена $\frac{dE}{dT}$.

Пользуясь уравнением (32), имеем

$$dQ = T \frac{dE}{dT} de + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_e dT,$$

откуда видно, что для поддержания постоянной температуры при одно-временном переносе электричества элементу необходимо сообщить или же отнять у него теплоту. Количество теплоты, которое надо сообщить при прохождении через элемент единицы количества электричества, равно $T \frac{dE}{dT}$.

Если элементу не сообщать теплоту при протекании тока от отрицательного к положительному полюсу (и если $\frac{dE}{dT} > 0$), то элемент охладится. В этом случае элемент поглощает теплоту извне. Если через элемент течет постоянный ток i , то поглощение теплоты в единицу времени составит $T \frac{dE}{dT} i$. Прежняя теория именно потому и давала, исходя из закона сохранения энергии, уравнение (33), что она не учитывала возможности теплового эффекта, пропорционального первой степени силы тока.

§ 26. Уравнение Клапейрона

Вернемся опять к формуле (20)

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \right)_T + A = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\alpha$$

и применим ее к равновесию между двумя фазами одного и того же вещества. Параметр α можно тогда заменить объемом v , а A — давлением p . Давление в этом случае зависит только от температуры, но не от объема. Мы можем, таким образом, написать

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T + p = T \frac{dp}{dT}. \quad (34)$$

Первое начало дает для этого случая

$$dQ = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v dT + \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T + p \right\} dv.$$

Следовательно, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + p$ — это теплота, которую нужно сообщить системе, чтобы ее объем возрастал, но температура оставалась постоянной, рассчитанная на единицу приращения объема. Обозначим через v_1 удельный объем (т. е. объем единицы массы) первой фазы, а через v_2 — удельный объем второй фазы; пусть, далее, $v_1 > v_2$. При увеличении объема известное количество вещества перейдет из второй фазы в первую; чтобы выразить его в единицах массы, следует приращение объема разделить на разность $v_1 - v_2$. Если, далее, r — количество потребной при этом теплоты, рассчитанное на единицу массы, то формула (34) дает:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{r}{v_1 - v_2}. \quad (35)$$

Это — уравнение Клапейрона, одно из наиболее примечательных уравнений термодинамики. Впервые оно было применено к случаю жидкости и ее паров; в этом случае r — теплота парообразования, выраженная в эргах.

Какая из фаз считается за первую — безразлично, ибо вместе с $v_1 - v_2$ меняет свой знак и r .

§ 27. Опытная проверка уравнения Клапейрона (Клаузиус)

Клаузиус применил формулу Клапейрона для вычисления, например, v_1 для пара, исходя из давления при различных температурах, определенного Реньо, и теплоты парообразования; достаточно точные значения v_2 были также известны. Вычисленные таким образом значения удельного объема пара Клаузиус сравнивал со значениями v_1 , полученными на опыте Ферберном и Тэйтом (Fairbairn и Tate). Как показывают приводимые цифры, оба результата удовлетворительно согласуются друг с другом.

Читателю предоставляется вычислить теплоту парообразования воды при 100° . Из опытов Реньо следует, что вблизи этой температуры $\frac{dp}{dT} = 27,2$ мм ртутного столба. Далее, $v_1 = 1658$ см³, а v_2 можно положить равным 1 см³; сравнительно с v_1 , это значение v_2 достаточно точно: 1 грамм-калория эквивалентна $419 \cdot 10^5$ эргов.

Температура (в °C)	Объем 1 г (в см ³)	
	наблюдавшийся	вычисленный
58,2	8275	8230
77,18	3723	3740
86,83	2623	2600
117,16	943	947
124,16	759	769
131,77	606	619
139,21	497	505
144,74	450	437

В результате получается $r = 535,8$, тогда как измерения Реньо дали $r = 537$.

Перейдем к равновесию твердой и жидкой фаз. Будем называть первой жидкую фазу; тогда r_1 — теплота плавления, величина положительная. Если плавление сопровождается увеличением объема, то, согласно уравнению (35), температура плавления (температура замерзания) с ростом давления также повысится. В случае льда и некоторых других веществ плавление сопровождается сжатием, так что с возрастанием давления температура плавления понижается.

Приращение давления (в ат)	Понижение точки замерзания (в °C)	
	наблюдавшееся	вычисленное
8,1	0,0580	0,0607
16,8	0,1289	0,1260

Кельвин доказал это на опыте. Приводим в таблице некоторые его результаты для воды. Сам Кельвин рассматривал это хорошее согласие опытов с теорией как чисто случайное, ибо опыты его были не особенно тщательными.

§ 28. Опыты де-Виссера с уксусной кислотой

Одни из наиболее красивых опытов этого рода — опыты де-Виссера с уксусной кислотой, описанные им в своей диссертации «Опыты с манокриометром» (1891 г.). Опыты эти можно производить и при комнат-

ной температуре, так как температура плавления уксусной кислоты равна $16,5^\circ$, и поэтому теплообмен системы с окружающей средой будет невелик.

Прибор, применявшийся де-Виссером и названный им манокриометром, состоял из стеклянного резервуара, наполненного уксусной кислотой и соединенного с воздушным манометром; соприкосновение между уксусной кислотой и воздухом предотвращалось при помощи ртути. Опыты производились при таких температурах, когда уксусная кислота находится всегда частью в твердом, частью в жидком состоянии. Когда вследствие повышения температуры часть твердой кислоты плавилась, то, в силу одновременного увеличения объема, увеличивалось и давление, так что при этой более высокой температуре устанавливалось новое равновесие. Отношение $\frac{r}{v_1 - v_2}$ измерялось с помощью калориметра с уксусной кислотой, весьма похожего на ледяной калориметр Бунзена. Кроме того, r и $v_1 - v_2$ были определены порознь.

В результате своих опытов де-Виссер нашел для повышения точки плавления при увеличении давления на 1 атмосферу величину $0,02432^\circ \text{C}$, тогда как формула (35) при наблюдавшихся значениях $\frac{r}{v_1 - v_2}$ дает $0,02421$. Расхождение между данными теории и опыта, таким образом, весьма мало.

§ 29. Режеляция льда

Опыт с медной проволокой, охватывающей кусок льда, широко известен. Если концы проволоки соединить и повесить к ним груз, то проволока проходит сквозь лед, причем там, где она уже прошла, лед снова смерзается. Общеизвестно элементарное объяснение этого опыта. При более же тщательном рассмотрении обнаруживаются следующие обстоятельства.

При своем погружении в лед проволока все время окружена тонким слоем воды. Допустим, что часть проволоки, погруженная в лед, горизонтальна, и проведем перпендикулярную к ней плоскость. Пусть A — крайняя нижняя, B — крайняя верхняя точка поперечного сечения проволоки, а P — некоторая точка на окружности, определяемая центральным углом φ , соответствующим дуге AP . Давление в слое воды постепенно уменьшается от A к B пропорционально $\cos \varphi$. Так как вода и лед повсюду соприкасаются друг с другом, то температура в каждой точке

равна температуре плавления льда при том давлении, какое существует в этой точке. Следовательно, температура возрастает от A к B , опять-таки пропорционально $\cos \varphi$. При подобных условиях существуют три пути для перехода теплоты из B в A : сквозь металл, через лед и, наконец, через водяной слой. Если преобладает первый путь, то из теплопроводности металла мы найдем, какое количество теплоты отнимается в секунду вверх и какое количество теплоты сообщается вниз, а отсюда и количество льда, растаявшего вниз и вновь образовавшегося наверху. Эти величины равны друг другу.

Толщина водяного слоя установится такой, что вся вода, образовавшаяся под проволокой при таянии льда, сможет перетечь, вследствие разности давлений, вверх. Следовательно, толщина водяного слоя зависит от коэффициента вязкости воды. Расчеты эти произвел Орнштейн, а соответствующие опыты — Меербург.

§ 30. Закон Стефана – Больцмана

Применим формулу (12) или же формулу (20) к излучению. Вообразим себе абсолютно черное тело M , помещенное в замкнутую эвакуированную полость, с вполне отражающими внутренними стенками. По всем направлениям в полости проходят тогда лучи; полость заполнена «излучением абсолютно черного тела». Представим себе, что системе можно сообщить теплоту и полость может расширяться, в то время как других изменений состояния не происходит. Мы можем допустить также, что излучение повсюду одинаково, по крайней мере, если длина волны мала по сравнению с размерами полости. Эфир, заполняющий полость, будет тогда обладать некоторой энергией, обозначим эту энергию, приходящуюся на единицу объема, т. е. плотность энергии, через U .

Существует некоторая аналогия между излучением и газом; энергия обоих зависит от температуры, и, кроме того, как излучение, так и газ, обладают некоторым давлением. Согласно электромагнитной теории света, световое давление равно $1/3 U$.

Пусть полость адиабатически расширяется, так что температура падает. Если за адиабатическим расширением последует изотермическое расширение, адиабатическое сжатие и, наконец, изотермическое сжатие, возвращающее систему в начальное положение, то система совершит цикл Карно, к которому применимо уравнение (12). Пусть при-

ращение v при изотермическом расширении равно dv , причем U и p неизменны. Приращение энергии равно $U dv$, так что

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = U.$$

Уравнение (12) принимает вид:

$$U = T \frac{dp}{dT} - p = \frac{1}{3} T \frac{dU}{dT} - \frac{1}{3} U,$$

или

$$T \frac{dU}{dT} = 4U,$$

откуда

$$U = CT^4.$$

Плотность излучения абсолютно черного тела пропорциональна, таким образом, четвертой степени абсолютной температуры — закон, полученный Стефаном на опыте еще до того, как Больцман вывел его теоретическим путем.

В рассмотренных выше случаях результат получался с помощью формулы (20), которая, в свою очередь, выведена из равенства $\int \frac{dQ}{T}$, равен нулю для всякого обратимого кругового процесса. Те же результаты мы могли бы получить, рассматривая в каждом отдельном случае цикл Карно и применяя уравнение $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ для температур T_1 и T_2 , весьма близких друг к другу.

§ 31. Другие выражения второго начала

Перейдем теперь к другим формам второго начала, где существенную роль играет понятие энтропии и родственные ему понятия свободной энергии и термодинамического потенциала.

Ранее было доказано, что для всякого обратимого кругового процесса $\int \frac{dQ}{T} = 0$, откуда вытекает (§ 14), что для любых двух обратимых путей, ведущих от A к B , величина интеграла $\int \frac{dQ}{T}$ должна

быть одинаковой. Если состояния данной системы сравниваются с некоторым состоянием A , принятым за нормальное, то $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ является *энтропией* в состоянии B , причем интеграл взят по обратимому пути из A в B . Определим, например, энтропию единицы массы идеального газа. В этом случае $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = 0$, и поэтому (см. § 4)

$$dQ = c_v dT + p dv.$$

Исключая P с помощью закона Бойля–Гей–Люссака $pv = RT$, получим

$$dQ = c_v dT + \frac{RT}{v} dv,$$

откуда

$$\eta = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{c_v dT}{T} + \int \frac{R dv}{v} = c_v \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{v}{v_0}, \quad (36)$$

где v_0 и T_0 — объем и температура газа в нормальном состоянии.

Мы допустили здесь с полным основанием, что c_v не зависит от объема. Действительно, если ε не зависит от объема, то не зависит от объема и $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = c_v$.

Рассмотрим изменение энтропии для нескольких простых случаев.

При постоянной температуре $\eta = R \log \frac{v}{v_0}$. Энтропия газа растет при увеличении объема.

Если тепло сообщается телу непосредственно, то $\frac{dQ}{T} = \frac{c dT}{T}$, отсюда легко найти изменение энтропии.

Энтропия всякого тела определяется только его давлением, температурой и т. д., а расположение тела в пространстве и движение его, как целого, при этом несущественны.

§ 32. Свойства энтропии

Докажем следующую теорему:

Энтропия всякой изолированной системы тел не может уменьшаться, а может только оставаться постоянной или увеличиваться.

Если система состоит из нескольких тел, то это положение справедливо для полной энтропии всех этих тел. Энтропия системы из двух тел есть сумма энтропий этих тел.

Как пример, возьмем два тела с температурами T_1 и T_2 , одно из которых отдает другому теплоту путем теплопроводности. Пусть, далее, $T_1 > T_2$. Если путем теплопроводности или лучеиспускания от первого тела ко второму перейдет некоторое количество тепла dQ , то энтропия первого тела уменьшится на $\frac{dQ}{T_1}$, а энтропия второго — увеличится на $\frac{dQ}{T_2}$, так что общая энтропия системы возрастет на положительную величину $\frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1}$.

Чтобы перейти к доказательству в общем случае, напомним, что (см. § 13) для произвольного цикла $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$, а для обратимого цикла всегда $\int \frac{dQ}{T} = 0$. Для необратимого цикла, однако, $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$.

Представим себе, что некоторая произвольная система переходит каким-либо образом из состояния A в состояние B , причем температуру в любой момент времени предположим одинаковой во всех точках тела. Если теперь вернуть систему из состояния B в состояние A по какому-либо обратимому пути, мы получим замкнутый цикл, к которому применима только что упомянутая общая теорема. Нельзя забывать при этом, что переход из A в B следует рассматривать как *реальный* процесс, о котором мы хотим что-то узнать, а переход из B в A — как фиктивный. Раз переход из B в A обратим, то для него интеграл $\int \frac{dQ}{T}$ равен $\eta_A - \eta_B$, и для всего цикла

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \eta_A - \eta_B \leq 0,$$

а для перехода из A в B

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \eta_B - \eta_A \quad (37)$$

(о вспомогательном обратимом переходе из B в A мы в дальнейшем

упоминать не будем). Для *адиабатического* процесса $\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0$, и формула (37) примет вид

$$\eta_B \geq \eta_A. \quad (38)$$

Таким образом, при адиабатическом процессе энтропия не может убывать; она остается неизменной, если процесс обратим.

Итак, мы доказали, что энтропия изолированной системы, т.е. системы, не обменивающейся теплотой с окружающей средой, не может убывать. Но тогда и энтропия всей вселенной не может убывать, ибо вселенная представляет собой изолированную систему.

§ 33. Свободная энергия

Для *изотермического* процесса соотношение (37) примет вид

$$\frac{1}{T} \int_A^B dQ + \eta_A - \eta_B \leq 0,$$

или, по первому началу,

$$\varepsilon_B - \varepsilon_A + W_{AB} + T(\eta_A - \eta_B) \leq 0,$$

где W_{AB} — работа, произведенная системой. Полагая

$$\varepsilon - T\eta = \Psi, \quad (39)$$

причем величина Ψ называется *свободной энергией*, получим

$$\Psi_B - \Psi_A + W_{AB} \leq 0. \quad (40)$$

В частном случае, когда и $W_{AB} = 0$,

$$\Psi_B \leq \Psi_A. \quad (41)$$

Иными словами, в изотермическом процессе, при котором не совершается работы, свободная энергия не может увеличиваться. Она остается постоянной, если процесс обратим. В частном случае, когда единственной внешней силой является давление p , результат этот справедлив для процессов, протекающих при постоянном объеме, ибо тогда $W_{AB} = 0$. В общем случае, рассмотренном в § 17, если постоянны все параметры $\alpha, \beta, \dots, \nu$, то работа равна нулю.

§ 34. Термодинамический потенциал

Рассмотрим изотермический процесс, в котором постоянны не параметры $\alpha, \beta, \dots, \nu$, а внешние силы $A, B, \dots, N$. Выражение работы для этого случая:

$$W_{AB} = A(\alpha_B - \alpha_A) + B(\beta_B - \beta_A) + \dots$$

Положив

$$\zeta = \Psi + A\alpha + B\beta + \dots,$$

получим, согласно уравнению (40),

$$\zeta_B \leq \zeta_A. \quad (42)$$

Определенная таким образом функция ζ называется *термодинамическим потенциалом*. Таким образом, термодинамический потенциал не может возрастать при постоянстве внешних сил и температуры.

Когда работу можно выразить в виде $p dv$, ζ принимает вид

$$\zeta = \Psi + pv = \varepsilon - T\eta + pv. \quad (43)$$

С помощью этой функции можно разобрать много различных вопросов. Для однородного вещества в состоянии равновесия ζ имеет вполне определенное значение. При бесконечно малом изменении состояния вещества соответствующее приращение ζ равно, согласно уравнению (43),

$$d\zeta = d\varepsilon - T d\eta - \eta dT + p dv + v dp,$$

и так как $dQ = d\varepsilon + p dv = T d\eta$, то

$$d\zeta = -\eta dT + v dp.$$

Если за независимые переменные взяты p и T , то получаем (ибо $d\zeta$ — полный дифференциал функции ζ):

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = -\eta \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = v. \quad (44)$$

При другом выборе независимых переменных, например, если считать независимыми переменными v и T , дело будет обстоять совсем не так просто. Тогда

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv,$$

поэтому

$$d\zeta = \left[-\eta + v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dT + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv,$$

и следовательно,

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_v = -\eta + v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T.$$

Наиболее удобными независимыми переменными для свободной энергии служат v и T . Такой выбор независимых переменных придает уравнениям самую простую форму. Из уравнения (39) вытекает

$$d\Psi = d\varepsilon - T d\eta - \eta dT$$

и, в силу равенства $T d\eta = d\varepsilon + p dv$,

$$d\Psi = -p dv - \eta dT,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial v} \right)_T = -p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_v = -\eta. \quad (45)$$

Энтропию лучше всего рассматривать как функцию ε и v . Действительно,

$$d\eta = \frac{d\varepsilon}{T} + p \frac{dv}{T},$$

так что

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon} \right)_v = \frac{1}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial v} \right)_\varepsilon = \frac{p}{T}. \quad (46)$$

Если задана ζ , как функция p и T , то можно найти и все остальные величины. Действительно,

$$v = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p} \right)_T; \quad \eta = - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p; \quad \varepsilon = \zeta - T \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p} \right)_T. \quad (47)$$

Зная, таким образом, вид функции $\zeta = f(p, T)$, мы сможем узнать о данном теле все, что только пожелаем.

Пусть над телом совершается процесс при постоянном давлении и постоянной температуре, тогда количество теплоты, которое надо сообщить телу, определится из уравнения

$$\varepsilon = \zeta - T \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p} \right)_T,$$

или, пользуясь первой из формул (47),

$$\varepsilon + pv = \zeta - T \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p. \quad (48)$$

Осуществить этот случай можно, например, переводя какое-либо тело скачком из одного равновесного состояния A в другое состояние B , также равновесное, при постоянных T и p .

Пример. За состояние A примем состояние системы, представляющей собой сосуд с серной кислотой, отделенной непроницаемой перегородкой от налитой сверху воды. Состояние B получим, удаляя перегородку, так что жидкости станут смешиваться. Такой процесс необратим; и энергия и энтропия обе будут изменяться.

Количество теплоты (оно отрицательно), которое нужно сообщить системе при этом процессе, равняется, по закону сохранения энергии,

$$Q = \varepsilon_B - \varepsilon_A + p(v_B - v_A),$$

или, по уравнению (48),

$$Q = \left[\zeta - T \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p \right]_B - \left[\zeta - T \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p \right]_A.$$

Если термодинамический потенциал ζ известен в обоих состояниях A и B , как функция p и T , то это выражение может быть вычислено.

§ 35. Свободная энергия идеального газа

Вычислим свободную энергию идеального газа. В этом случае $pv = RT$, где R зависит от взятой массы газа. Согласно уравнению (45),

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial v} \right)_T = -p = -\frac{RT}{v},$$

и, следовательно, при постоянном T

$$\Psi = -RT \log v + C. \quad (49)$$

Положив $\Psi = 0$ для $v = 1$, имеем $C = 0$ и

$$\Psi = -RT \log v.$$

Итак, свободная энергия с возрастанием объема уменьшается. Обозначим массу газа через m , тогда единица массы займет объем $\frac{v}{m}$. Свободная энергия единицы массы равна

$$-RT \log \frac{v}{m},$$

а для всей массы газа

$$\Psi = -mRT \log \frac{v}{m}. \quad (50)$$

Проверим, пользуясь этой формулой, фундаментальное свойство свободной энергии, доказанное в § 33. Представим себе сосуд, разделенный перегородкой на 2 части, с объемами v_1 и v_2 , содержащие m_1 и m_2 единиц массы одного и того же идеального газа.

Удалим перегородку. Пренебрегая силой тяжести, мы получим тогда однородную смесь массы $m_1 + m_2$, занимающую объем $v_1 + v_2$. Согласно уравнению (50), приращение свободной энергии будет равно

$$RT \left\{ m_1 \log \frac{v_1}{m_1} + m_2 \log \frac{v_2}{m_2} - (m_1 + m_2) \log \frac{v_1 + v_2}{m_1 + m_2} \right\}.$$

Обозначим его через $RT\Phi$. Тогда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_2} = \frac{m_2}{v_2} - \frac{m_1 + m_2}{v_1 + v_2} = \frac{m_2 v_1 - m_1 v_2}{v_2(v_1 + v_2)},$$

откуда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_2} \geq 0 \quad \text{при} \quad v_2 \geq \frac{m_2}{m_1} v_1.$$

Отсюда следует, что Φ достигает максимума при $v_2 = \frac{m_2}{m_1} v_1$. Но для этого значения v_2 $\Phi = 0$, так что при всех других значениях v_2 Φ отрицательно. Итак, когда разница и плотности между обеими массами газа исчезнет, свободная энергия уменьшится. Очевидно, что, удаляя перегородку при $\frac{v_1}{m_1} = \frac{v_2}{m_2}$, мы никакого изменения свободной энергии не получим.

§ 36. Неравновесные состояния

Определив энтропию, свободную энергию и термодинамический потенциал так, как это было сделано в §§ 31–34, мы не имеем права, если рассуждать строго, говорить об этих величинах для неравновесных состояний. Такой, например, системе, как жидкость, соприкасающаяся со своими парами при давлении, не соответствующем состоянию равновесия, нельзя приписывать определенного значения свободной энергии. Но и этот случай можно, однако, так видоизменить, что наши определения будут применимы. Действительно, отделив перегородкой жидкость от ее паров, системе, полученной таким образом, мы можем приписать вполне определенную свободную энергию, равную сумме свободных энергий обеих ее частей. Таким же искусственным приемом можно воспользоваться и для других систем, состоящих из двух или более частей или «фаз», обладающих различными свойствами и соприкасающихся друг с другом.

Поместив подобного рода перегородку, мы, конечно, вызовем изменения в пограничном слое. Но этими изменениями можно пренебречь, если только толщина пограничного слоя достаточно мала по сравнению с объемами жидкости и пара, и тогда можно применять предшествовавшие рассуждения.

Неоднородный газ можно было бы разделить перегородками на отдельные ячейки, а внутри каждой из этих ячеек рассматривать газ как однородный. Под свободной энергией всей системы мы понимаем тогда сумму свободных энергий ее частей. Такой прием становится, однако, незаконным, если внешние силы производят вариации плотности в весьма малых объемах, порядка, скажем, 10^{-6} мм³, ибо столь малая масса уже не обладает свойствами обычного газа.

§ 37. Необратимые процессы

Перед нами стоит еще и другой принципиально важный вопрос. При выводе формул (38), (41), (42) мы утверждали, что для обратимых процессов в этих формулах должен быть взят знак равенства. Но значит ли это, что для процессов, заведомо необратимых, знак равенства необходимо заменить знаком неравенства и что рассматриваемая величина (η , Ψ или ζ) будет действительно изменяться именно в том направлении, которое следует из наших формул?

Опыт отвечает на этот вопрос, по-видимому, утвердительно. Это легко видно в простых случаях, как, например, в случае газа, расширяющегося в пустоту, или при соприкосновении двух тел разной температуры. Таким, именно, образом — хотя и с некоторыми оговорками — мы можем установить следующий закон для необратимых процессов: при адиабатическом процессе возрастает энтропия; если процесс изотермический и работа равна нулю, то уменьшается свободная энергия; если при изотермическом процессе внешние силы постоянны, то уменьшается термодинамический потенциал.

§ 38. Изотермический процесс

Легко показать, что для изотермических процессов $\int dQ \leq 0$. Это можно, впрочем, вывести и из неравенства $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$ (§ 13), положив $T = \text{const.}$

Представим себе систему M , совершающую изотермический круговой процесс. Резервуар R пусть имеет ту же температуру, что и система. Чтобы сообщить или отнять у системы теплоту, не потребуется тогда никаких циклов Карно (см. § 13), ибо теплообмен можно осуществить попросту приведя в соприкосновение систему и резервуар. Мы утверждаем, что $\int dQ \leq 0$. В самом деле, если $\int dQ > 0$, то система получит от резервуара R за весь цикл некоторое количество теплоты; но поскольку, закончив цикл, система возвращается в начальное состояние, то эта теплота, очевидно, целиком превращена в работу, что противоречит принципу Кельвина. Отсюда заключаем, что $\int dQ \leq 0$.

При обратимом процессе знак $<$ исключается. Иными словами, при обратимом изотермическом круговом процессе алгебраическая сумма количеств теплоты, сообщенных системе, а следовательно, и работа системы равны нулю. Уже издавна известно, что невозможно осуществить *вечный двигатель*, т. е. машину, дающую работу без всякого воздействия извне. Теперь мы убедились, что невозможно осуществить и такое устройство, все части которого имели бы одинаковую температуру и которое производило бы работу за счет энергии, заимствованной у теплового резервуара той же самой температуры. Это положение выражают обычно словами: невозможно построить *вечный двигатель второго рода*.

Пользуясь только что доказанной теоремой, можно прийти к новому представлению о свободной энергии. Представим себе опять обратимый изотермический процесс с тепловым резервуаром R той же температуры, что и система. Резервуар этот находится в контакте с рассматриваемой системой. Раз работа для всякого обратимого изотермического цикла равна нулю, то и работа, произведенная при переходе системы из одного состояния в другое, не зависит от пути перехода. Это приводит нас к заключению, что в каждом своем состоянии A система обладает способностью произвести некоторое количество работы. Выбрав некоторое состояние N за нормальное, мы назовем работу, которую произведет система при переходе из A в N по обратимому изотермическому пути, свободной энергией системы в состоянии A . Такое определение сходно с определением внутренней энергии, но эти два определения нельзя смешивать друг с другом. Для этого достаточно вспомнить роль резервуара R . Работа, произведенная системой при переходе из A в N , *не равна*, вообще говоря, энергии, потерянной системой при этом переходе, так как работа эта производится, частью или целиком, за счет теплоты, заимствованной системой у резервуара.

Разница между внутренней и свободной энергией особенно бросается в глаза в случае идеального газа. Представим себе, что стенки сосуда, куда заключен идеальный газ, составляют часть теплового резервуара. Сосуд с газом пусть закрывается поршнем. Чем меньше его объем, тем большую работу может произвести газ при своем расширении, тем больше, значит, и его свободная энергия. С другой стороны, внутренняя энергия зависит только от температуры, а не от объема. Таким образом, при обратимом изотермическом расширении идеальный газ совершает работу целиком за счет теплоты, потерянной резервуаром.

Для системы вода-пар при уменьшении внутренней энергии свободная энергия даже возрастает, а при возрастании внутренней энергии — уменьшается. Действительно, при испарении воды свободная энергия уменьшается, ибо уменьшается способность производить работу, в то же время внутренняя энергия при испарении увеличивается.

§ 39. Свободная энергия и работа

Для сравнения свободных энергий Ψ_A и Ψ_B двух равновесных состояний A и B представим себе, что система переведена по обратимому

изотермическому пути сначала из A в B , а затем из B в нормальное состояние. Работу системы при переходе из A в B обозначим через W_{AB} . Работа системы при переходе из B в нормальное состояние равна Ψ_B , поэтому вся работа составит $W_{AB} + \Psi_B$. Следовательно,

$$\Psi_A = W_{AB} + \Psi_B,$$

или

$$\Psi_A - \Psi_B = W_{AB},$$

результат, уже полученный прежде [§ 33]. W_{AB} может быть, конечно, и отрицательным, если на систему тратится работа извне, и свободная энергия возрастает на величину этой работы.

Если состояния A и B весьма близки друг к другу, то $\Psi_A - \Psi_B = -d\Psi$ и, следовательно,

$$-d\Psi = A d\alpha + B d\beta + \dots,$$

где в правой части равенства стоит выражение внешней работы (см. § 17).

Следовательно,

$$A = -\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha}, \quad B = -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \quad \text{и т. д.}$$

Итак, если Ψ известна как функция координат, то мы в состоянии найти обобщенные силы.

Еще раз подчеркиваем, что эти уравнения справедливы лишь для обратимых процессов. Для необратимых процессов следует ставить знак неравенства. Свободная энергия может тогда уменьшаться, если даже тело не совершает никакой работы. Когда же тело совершает работу, то свободная энергия уменьшается на величину, большую, чем величина работы. Если на тело затрачена работа извне, то его свободная энергия увеличивается на величину, меньшую, чем величина внешней работы, и может даже уменьшаться. Если уменьшение свободной энергии, при котором производится эквивалентное количество работы, рассматривать как *полезное*, то мы можем сказать, что при необратимых процессах происходит бесполезная трата свободной энергии.

§ 40. Обобщенные силы

Обобщенные силы, по предыдущему, представляют собой производные от свободной энергии по параметрам $\alpha, \beta, \dots, \nu$, взятые с обратным знаком. Этот вывод имеет многочисленные приложения. Пусть мы хотим, например, составить уравнения равновесия упругого тела. Для этой цели мысленно выделим в упругом теле некоторый прямоугольный параллелепипед и рассмотрим напряжения, действующие на его грани, и некоторые величины α , определяющие деформацию, т.е. изменение линейных размеров и изменение углов. Свободная энергия, представленная как функция параметров α , для малых деформаций может быть разложена в ряд по возрастающим степеням α . Дифференцируя полученный ряд, мы определим напряжения. Из тщательно проведенных исследований видно, что вполне достаточно ограничиться в ряде для Ψ членами второго порядка. Если за нормальное состояние тела принять его недеформированное состояние, то пропадет член ряда, не зависящий от параметров. Поскольку в нормальном состоянии никаких напряжений нет, то обратятся в нуль и члены с первой степенью α , так что Ψ можно считать однородной квадратичной формой от деформаций¹. Представим себе, например, растянутый и в то же время закрученный стержень. Обозначим через λ удлинение, а через ω угол кручения. При заданном λ , стержень обладает одинаковыми внутренней энергией и энтропией, а следовательно, и свободной энергией, независимо от того, закручен ли он на данный угол вправо или влево; поэтому Ψ не содержит нечетных степеней ω . Итак,

$$\begin{cases} \Psi = k\lambda^2 + p\lambda^3 + q\omega^2 + \varepsilon\lambda\omega^2, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = 2k\lambda + 3p\lambda^2 + \varepsilon\omega^2, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \omega} = 2q\omega + 2\varepsilon\lambda\omega. \end{cases} \quad (51)$$

Производная $\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda}$ физически представляет собой работу, необходимую для растяжения стержня на единицу длины, т.е. растягивающую силу P , $\frac{\partial \Psi}{\partial \omega}$ — работу, затраченную действующей на стержень парой для закручивания его на угол в 1 радиан, т.е. момент пары Ω . Если λ и ω заменить на α и β , то $A = -P$ и $B = -\Omega$.

¹[Однако в последующем мы сохраним члены третьего порядка.]

Замечательно то обстоятельство, что и P и Ω являются обе производными одной и той же функции, именно, функции Ψ . Математически это выражается равенством $\frac{\partial P}{\partial \omega} = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}$. Сила, необходимая для удлинения стержня на некоторую величину, зависит, таким образом, от угла кручения, и обратно, вращающий момент Ω зависит от длины стержня. Отсюда можно заключить, что кручение стержня вызовет его укорачивание, ибо при $P = 0$ внешние растягивающие силы отсутствуют, и, по уравнению (51), если пренебречь $3\rho\lambda^2$ по сравнению с $2k\lambda$, имеем $\lambda = -\frac{\varepsilon}{2k}\omega^2$. Разумеется, рассмотренные здесь эффекты весьма малы.

§ 41. Условия равновесия

Предшествовавшие теоремы об энтропии, свободной энергии и термодинамическом потенциале позволяют теперь установить условия равновесия.

Представим себе, что некоторое тело или система тел имеют постоянную температуру и наружные условия таковы, что внешние силы не совершают работы. Если, например, внешней силой является равномерное давление извне на поверхность, то будем сохранять неизменным объем. При этом, однако, могут происходить процессы внутри самой системы, и свободная энергия может уменьшаться. Но если, таким образом, достигнуто некоторое состояние A , в котором свободная энергия меньше, чем во всех состояниях, бесконечно близких к A , то дальнейшие изменения в системе невозможны, ибо они сопровождались бы возрастанием свободной энергии. Состояние A есть *состояние равновесия*. Оно характеризуется минимумом свободной энергии, т. е. равенством нулю приращения свободной энергии при переходе из состояния равновесия в другое бесконечно близкое состояние. Последнее условие следует понимать именно так, как это понимается в общей теории экстремумов функций. Иными словами, если изменение состояния системы, определяемое приращениями параметров, считать бесконечно малой первого порядка, то приращение свободной энергии будет бесконечно малой второго порядка, а если пренебречь бесконечно малыми второго порядка, то приращение это равно нулю.

Таким же образом выражаются условия равновесия и с помощью понятия термодинамического потенциала. В этом случае постоянными должны быть температура и внешние силы, как, например, давление p .

Из того, что сказано в начале § 34, следует тогда, что в состоянии равновесия термодинамический потенциал должен иметь минимум.

Для того чтобы выразить условия равновесия с помощью энтропии, мы должны представить себе, что система не получает и не отдает теплоту; тогда (по § 32) энтропия не может уменьшаться. В состоянии равновесия энтропия имеет максимум.

Нельзя забывать, что только при определенных указанных условиях, различных для каждого из трех случаев, мы имеем максимум энтропии и минимум термодинамического потенциала или свободной энергии. В случае свободной энергии необходимо, чтобы изменения системы были изотермическими и работа системы равнялась нулю, для термодинамического потенциала изменения системы должны быть изотермическими при постоянном давлении; для случая энтропии изменения системы должны быть адиабатическими.

§ 42. Система в поле консервативных сил

Свойства свободной энергии мы получали до сих пор из уравнения (40), приравнявая нулю W_{AB} — работу системы. Простой результат получится и в случае, когда при рассматриваемом процессе работа совершается внешними силами, имеющими потенциал χ . Тогда $W_{AB} = \chi_A - \chi_B$, откуда $\Psi_B + \chi_B \leq \Psi_A + \chi_A$.

В этом случае следует просто заменить Ψ через $\Psi + \chi$ и можно эту сумму рассматривать как свободную энергию. Но чтобы избежать путаницы, мы будем по-прежнему под свободной энергией подразумевать не сумму $\Psi + \chi$, а величину Ψ , зависящую только от внутреннего состояния системы. Если понадобится, то мы будем прибавлять к Ψ потенциальную энергию χ . Обозначим через W'_{AB} работу, произведенную системой против всех внешних сил, кроме тех, которые связаны с потенциальной энергией χ ; тогда $(\Psi_B + \chi_B) - (\Psi_A + \chi_A) + W'_{AB} \leq 0$. Если $W'_{AB} = 0$, то условием равновесия будет равенство минимуму $\Psi + \chi$.

Что именно понимается под энтропией и свободной энергией для неравновесных состояний, было уже сказано в § 36.

§ 43. Газ или жидкость в поле силы тяжести

Рассмотрим некоторое физическое тело, состоящее из одного и того же вещества в жидком или газообразном состоянии, нанимающее

постоянный объем и имеющее постоянную температуру. Пусть на тело действуют консервативные силы, например, сила тяжести. Тогда единица массы этого тела будет обладать потенциальной энергией χ , функцией параметров, определяющих элемент объема dS . Если Ψ — свободная энергия единицы массы, а ρ — плотность, то сумма свободной и потенциальной энергии для элемента объема dS равна $\rho(\Psi + \chi) dS$, а всего тела:

$$\Phi = \int \rho(\Psi + \chi) dS. \quad (52)$$

Состояние равновесия будет иметь место, когда величина Φ принимает минимальное значение; чтобы найти это состояние, т.е. определить в этом случае распределение вещества в пространстве, рассмотрим бесконечно малое изменение состояния, для которого

$$\delta\Phi = 0.$$

Для заданного элемента объема χ постоянно, но ρ получает приращение $\delta\rho$, что ведет к изменению Ψ , так как Ψ зависит от объема v единицы массы, а $v = \frac{1}{\rho}$. При постоянном T имеем поэтому

$$\delta\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial v}\delta v = -\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial\Psi}{\partial v}\delta\rho.$$

Условие равновесия принимает вид

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= \int [(\Psi + \chi)\delta\rho + \rho\delta\Psi] dS = \\ &= \int \left[\Psi + \chi - \frac{1}{\rho} \frac{\partial\Psi}{\partial v} \right] \delta\rho dS = 0. \end{aligned} \quad (53)$$

Равенство это справедливо для всех значений $\delta\rho$, удовлетворяющих уравнению

$$\int \delta\rho dS = 0,$$

выражающему собой постоянство массы всей системы,

$$\int \rho dS = M. \quad (54)$$

Отсюда следует, что множитель у $\delta\rho dS$ в интеграле (53) должен быть постоянным, т. е.

$$\Psi + \chi - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial v} = C. \quad (55)$$

Остается лишь определить постоянную C . Это возможно, если известна свободная энергия как функция ρ или v ; действительно, разрешаем уравнение (55) относительно ρ и находим отсюда ρ как функцию координат (так как χ также зависит от координат). Подставив выражение для ρ в уравнение (54), получим уравнение относительно C , ибо масса M дана.

Так как $v = \frac{1}{\rho}$, то уравнение (55) запишется в виде

$$\Psi - v \frac{\partial \Psi}{\partial v} + \chi = C, \quad (55a)$$

или, согласно уравнению (45),

$$\Psi + pv + \chi = C, \quad (55b)$$

т. е.

$$\zeta + \chi = C. \quad (55c)$$

Полученное уравнение совпадает с общеизвестными условиями статического равновесия. Чтобы в этом убедиться, заметим, что χ и v (или ρ) зависят от координат x, y, z . Дифференцируя поэтому равенство (55a) по x и считая при этом C постоянной, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left(\Psi - v \frac{\partial \Psi}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial \chi}{\partial x} &= \frac{\partial \chi}{\partial x} - v \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \frac{\partial v}{\partial x} = \\ &= \frac{\partial \chi}{\partial x} - v \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial v} \right) = 0; \end{aligned}$$

умножая на ρ и принимая во внимание (45):

$$\frac{\partial p}{\partial x} + \rho \frac{\partial \chi}{\partial x} = 0.$$

Аналогичные уравнения получаются для y и z . Так как $-\frac{\partial \chi}{\partial x}$, $-\frac{\partial \chi}{\partial y}$, $-\frac{\partial \chi}{\partial z}$ — компоненты внешних сил, действующих на единицу массы, то

эти уравнения служат условиями равновесия между силами, действующими на элемент объема.

Для идеального газа pv постоянно. Уравнение (55b) приводит тогда к тому простому результату, что в состоянии равновесия сумма свободной и потенциальной энергий идеального газа во всех элементах объема одна и та же по всему объему. Потенциальная энергия газового столба в поле силы тяжести с высотой возрастает, но это приращение уравнивается соответствующим уменьшением свободной энергии; свободная энергия зависит от плотности, а плотность с высотой убывает.

§ 44. Решение того же вопроса с помощью энтропии

Для простоты будем считать объем снова постоянным; тогда элемент объема может считаться неизменным. Через η и ε обозначим энтропию и внутреннюю энергию единицы массы для элемента объема dS и рассмотрим η к функции ε и v . Энтропия всей системы равна

$$\int \frac{1}{v} \eta dS.$$

Чтобы получить условие равновесия, приравняем нулю вариацию этого интеграла для бесконечно малых изменений системы при отсутствии сообщения ей или отнятия от нее теплоты. При этом величинами второго порядка малости мы пренебрегаем. Необходимо потребовать, чтобы выполнялись и два дополнительных условия; равенство (54) и, кроме того, условие

$$\int \frac{1}{v} (\varepsilon + \chi) dS = C,$$

ибо если система не получает и не отдает теплоту и работа равна нулю, то полная энергия системы постоянна.

Величины v и ε могут меняться в каждом из элементов объема, причем ε меняется благодаря изменениям как плотности, так и температуры.

Искомое условие равновесия таково:

$$\int \left[\frac{1}{v} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon} \delta \varepsilon + \frac{\partial \eta}{\partial v} \delta v \right) - \frac{\eta}{v^2} \delta v \right] dS = 0,$$

или, согласно уравнению (46),

$$\int \left[\left(\frac{p}{vT} - \frac{\eta}{v^2} \right) \delta v + \frac{1}{vT} \delta \varepsilon \right] dS = 0. \quad (56)$$

Равенство это справедливо для всех значений δv и $\delta \varepsilon$, удовлетворяющих условиям

$$\delta \int \frac{1}{v} dS = 0 \quad \text{и} \quad \delta \int \frac{1}{v} (\varepsilon + \chi) dS = 0,$$

т. е. уравнениям

$$\int \frac{1}{v^2} \delta v dS = 0 \quad (57)$$

и

$$\int \left[\frac{1}{v} \delta \varepsilon - \frac{1}{v^2} (\varepsilon + \chi) \delta v \right] dS = 0. \quad (58)$$

Воспользуемся общеизвестным математическим приемом — исключим зависимые вариации по методу Лагранжа. Для этого умножим уравнения (57) и (58) на некоторые множители C_1 и C_2 , являющиеся постоянными величинами, т. е. одними и теми же для всех элементов объема, прибавим результат к уравнению (56) и в полученном выражении приравняем нулю коэффициенты при δv и $\delta \varepsilon$.

Таким образом находим уравнения¹

$$-\frac{\eta}{v^2} + \frac{p}{vT} + \frac{C_1}{v^2} - \frac{C_2}{v^2} (\varepsilon + \chi) = 0$$

¹Пусть число элементов dS равно N , тогда в равенстве (56) присутствуют $2N$ вариаций δv и $\delta \varepsilon$. Если бы все эти вариации можно было выбирать произвольно, то коэффициент при каждой из них равнялся бы нулю. Но в нашем случае дело обстоит иначе, ибо эти вариации связаны между собой уравнениями (57) и (58), так что лишь $2N - 2$ из них можно выбрать произвольными. Исключив из уравнений (56), (57) и (58) какие-либо две вариации, скажем, первую и вторую, мы получим уравнение, содержащее лишь $2N - 2$ неизвестных вариаций, и коэффициенты при каждой из них должны будут равняться нулю. Существует следующий удобный способ исключения этих двух вариаций: сложим все три уравнения, помножив предварительно уравнение (57) на C_1 и уравнение (58) на C_2 . Представим себе, что C_1 и C_2 выбраны так, что в полученном уравнении коэффициенты при первой и второй вариациях обращаются в нуль, и исключение, следовательно, осуществлено. При таких значениях C_1 и C_2 равны нулю и коэффициенты при всех остальных вариациях. Итак, при надлежаще выбранных значениях C_1 и C_2 коэффициенты при всех вариациях обращаются в нуль.

и

$$\frac{1}{vT} + \frac{C_2}{v} = 0.$$

Из последнего уравнения следует, что температура одинакова во всех точках тела. Подставляем в первое уравнение $C_2 = -\frac{1}{T}$ и умножаем на Tv^2 , тогда

$$-\eta T + pv + \varepsilon + \chi = -C_1 T,$$

а так как $C_1 T$ — постоянная, то полученное уравнение совпадает с уравнением (55b).

Итак, показана равносильность обоих методов: метода свободной энергии и метода энтропии. Эта равносильность сохраняется во всех подобного рода вопросах, и следует особо подчеркнуть, что проблему равновесия термодинамической системы можно решать, вообще говоря, и с помощью энтропии и с помощью свободной энергии, а часто также при помощи термодинамического потенциала. Результат должен всегда получиться один и тот же. Состояние системы не может, конечно, зависеть от математических приемов, выбранных для его описания. Одно и то же состояние равновесия характеризуется при одних условиях минимумом свободной энергии, а при других условиях — максимумом энтропии.

Это совпадение результатов вполне понятно, ибо как свойства энтропии, так и свойства свободной энергии были выведены из второго начала термодинамики.

§ 45. Система жидкость-пар

Для отыскания условий равновесия такой системы с помощью свободной энергии будем считать температуру системы постоянной, а стенки баллона, содержащего нашу систему, неподвижными (и абсолютно твердыми), так что работа внешних сил равна нулю.

Обозначим через n_1 , v_1 и Ψ_1 массу, удельный объем и удельную свободную энергию первой фазы, а через n_2 , v_2 , Ψ_2 — те же величины для второй фазы. В состоянии равновесия $\Psi = n_1\Psi_1 + n_2\Psi_2$ достигает минимума, поэтому

$$\delta(n_1\Psi_1 + n_2\Psi_2) = 0$$

для всех вариаций n_1 , n_2 , v_1 и v_2 , удовлетворяющих условиям

$$\begin{aligned}\delta(n_1 + n_2) &= 0, \\ \delta(n_1 v_1 + n_2 v_2) &= 0.\end{aligned}$$

Первое из этих трех уравнений дает

$$\Psi_1 \delta n_1 + n_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial v_1} \delta v_1 + \Psi_2 \delta n_2 + n_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial v_2} \delta v_2 = 0, \quad (59)$$

второе —

$$\delta n_1 + \delta n_2 = 0 \quad \text{или} \quad \delta n_2 = -\delta n_1$$

и, наконец, третье

$$v_1 \delta n_1 + n_1 \delta v_1 + v_2 \delta n_2 + n_2 \delta v_2 = 0,$$

или

$$n_2 \delta v_2 = -n_1 \delta v_1 - (v_1 - v_2) \delta n_1.$$

Подставляя в уравнение (59) полученные выражения для δn_2 и δv_2 , находим

$$\Psi_1 \delta n_1 + n_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial v_1} \delta v_1 - \Psi_2 \delta n_1 - \frac{\partial \Psi_2}{\partial v_2} [n_1 \delta v_1 + (v_1 - v_2) \delta n_1] = 0.$$

Условия равновесия, в силу произвольности δv_1 и δn_1 , примут вид

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial v_1} = \frac{\partial \Psi_2}{\partial v_2}, \quad \text{т. е.} \quad p_1 = p_2 \quad (60)$$

и

$$\Psi_1 - \Psi_2 - (v_1 - v_2) \frac{\partial \Psi_2}{\partial v_2} = 0$$

или, согласно равенству (60),

$$\Psi_1 - v_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial v_1} = \Psi_2 - v_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial v_2}, \quad \text{т. е.} \quad \zeta_1 = \zeta_2.$$

Таким образом, в состоянии равновесия давление и удельный термодинамический потенциал в обеих фазах должны быть одинаковы.

Тот же результат получим, пользуясь свойствами энтропии. За независимые переменные возьмем тогда удельный объем v и удельную

внутреннюю энергию ε каждой фазы; объем всей системы будем считать постоянным. В состоянии равновесия $n_1\eta_1 + n_2\eta_2$ имеет максимум для вариаций переменных, соответствующих адиабатным условиям, т. е. (ибо в нашем случае объем постоянен) постоянству энергии. Искомое уравнение равновесия есть

$$\delta(n_1\eta_1 + n_2\eta_2) = 0$$

при дополнительных условиях

$$\delta(n_1 + n_2) = 0; \quad \delta(n_1v_1 + n_2v_2) = 0; \quad \delta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2) = 0.$$

Дальнейшие выкладки предоставляются читателю.

Тот же вопрос можно рассматривать и при помощи термодинамического потенциала. Тогда надо себе представить, что система заключена в сосуд, закрытый поршнем, находящимся под постоянным давлением, и температура системы постоянна. При переходе ω единиц массы из второй фазы в первую термодинамический потенциал всей системы получает приращение $\omega(\zeta_1 - \zeta_2)$. Для состояния равновесия это приращение должно равняться нулю, т. е.

$$\zeta_1 = \zeta_2.$$

Пусть $\zeta_1 = f_1(p, T)$ и $\zeta_2 = f_2(p, T)$. Уравнение $\zeta_1 = \zeta_2$ дает тогда некоторое соотношение между p и T . Выразить ζ_1 и ζ_2 , как функции p и T , задача довольно сложная и мы предпочтем вывести из уравнения $\zeta_1 = \zeta_2$ новое уравнение, связывающее друг с другом не сами p и T , а их одновременные приращения. Сравним между собой два равновесных состояния системы, причем первое из них характеризуется значениями давления и температуры p и T , а второе значениями $p + dp$ и $T + dT$. Тогда

$$\begin{aligned} \zeta_1(T, p) &= \zeta_2(T, p), \\ \zeta_1(T + dT, p + dp) &= \zeta_2(T + dT, p + dp). \end{aligned} \tag{61}$$

Вычитая первое уравнение из второго, находим

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta_1}{\partial p} dp = \frac{\partial \zeta_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta_2}{\partial p} dp,$$

откуда, по (47),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{v_1 - v_2}. \quad (62)$$

В § 26 было выведено уравнение Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_1 - v_2)}.$$

Уравнение (62) должно совпасть с уравнением Клапейрона, ибо они оба представляют собой следствия второго начала. В этом легко убедиться, рассмотрев переход единицы массы из второй фазы в первую при постоянной температуре и давлении, соответствующем состоянию равновесия. Процесс этот обратим, поэтому можно применить формулу (37) в виде равенства, и следовательно,

$$\frac{r}{T} = \eta_1 - \eta_2.$$

§ 46. Равновесие трехфазной системы

Представим себе, что некоторое вещество встречается в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Для жидкой и газообразной фаз уравнение равновесия имеет вид

$$\zeta_1 = \zeta_3,$$

для твердой и газообразной фаз, аналогично, оно имеет вид

$$\zeta_2 = \zeta_3,$$

а для твердой и жидкой фаз —

$$\zeta_1 = \zeta_2.$$

Отсюда можно вывести, так же, как это было сделано в § 45 для системы жидкость-пар, дифференциальные уравнения, определяющие связь между температурой и упругостью паров над твердым телом и зависимость между температурой и давлением в точке плавления.

Если заданы ζ_1 , ζ_2 и ζ_3 в виде функций p и T , то можно построить три кривые равновесия, по одной для каждой пары фаз. Подобрать теперь

температуру так, чтобы максимальное давление паров над жидкостью и над твердым телом было одинаковым, мы получим равновесие также и между твердой и жидкой фазами, так как из $\zeta_1 = \zeta_3$ и $\zeta_2 = \zeta_3$ следует $\zeta_1 = \zeta_2$. Точка пересечения этих трех кривых называется *тройной точкой* (рис. 9). У какой из кривых самый крутой подъем? Для ответа на такой вопрос надо взять какую-то абсциссу вблизи от тройной точки и посмотреть, для какой из кривых соответствующая ордината окажется наибольшей. Нам надо, значит, рассмотреть разность ординат. Пусть абсцисса равна $T + dT$, где T — температура системы в тройной точке. Приращению температуры dT соответствуют тогда три различных приращения давления, которые обозначим через $(dp)_{12}$, $(dp)_{23}$ и $(dp)_{31}$. При переходе от T к $T + dT$ вдоль кривой $\zeta_1 = \zeta_2$ получим

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta_1}{\partial p} (dp)_{12} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta_2}{\partial p} (dp)_{12},$$

или

$$\left(\frac{\partial \zeta_1}{\partial T} - \frac{\partial \zeta_2}{\partial T} \right) dT + (v_1 - v_2)(dp)_{12} = 0.$$

Таким же образом для остальных двух кривых

$$\left(\frac{\partial \zeta_2}{\partial T} - \frac{\partial \zeta_3}{\partial T} \right) dT + (v_2 - v_3)(dp)_{23} = 0$$

и

$$\left(\frac{\partial \zeta_3}{\partial T} - \frac{\partial \zeta_1}{\partial T} \right) dT + (v_3 - v_1)(dp)_{31} = 0.$$

Чтобы исключить dT , сложим все три уравнения. Получим

$$(v_1 - v_2)(dp)_{12} + (v_2 - v_3)(dp)_{23} + (v_3 - v_1)(dp)_{31} = 0.$$

Обозначив через p_{12} , p_{23} , p_{31} ординаты, соответствующие температуре $T + dT$, и заменяя $(v_2 - v_3)$ через $(v_2 - v_1) + (v_1 - v_3)$, находим

$$(p_{12} - p_{23}) : (p_{31} - p_{23}) = (v_1 - v_3) : (v_1 - v_2). \quad (63)$$

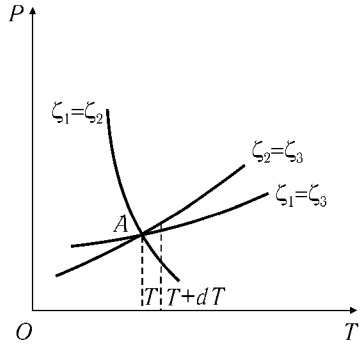


Рис. 9

Итак, разности давлений относятся между собой как разности удельных объемов. Отсюда заключаем, что взаимное расположение кривых именно таково, как на рис. 9. Кривая $\zeta_1 = \zeta_3$ выражает равновесие фаз с наибольшей разностью удельных объемов. Диаграмма на рис. 9 построена для воды, где такими фазами будут жидкая и газообразная.

§ 47. Упругость пара над разбавленным раствором

Для системы, состоящей из жидкости и ее пара, которая была рассмотрена в предыдущем параграфе, давление при заданной температуре остается постоянным вне зависимости от объема. Пусть система заключена в сосуд, закрытый поршнем, находящимся под постоянным внешним давлением, тогда равновесие будет безразличным, т. е. не будет зависеть от положения поршня. Другое дело, когда раствор вещества, которое само не испаряется, соприкасается с паром растворителя, например, воды. Хотя давление на поршень извне постоянно, как и в первом случае, но равновесие будет, однако, устойчивым. Если поднять чуть-чуть поршень, то некоторое количество воды перейдет в пар, но не столько, чтобы сохранить первоначальное давление пара. Действительно, давление, необходимое для равновесия, будет меньше, так как возрастет концентрация раствора.

Несмотря, однако, на это новое обстоятельство, условия равновесия можно таким же путем, как и прежде, вывести при помощи термодинамического потенциала. Обозначим через p давление в состоянии равновесия, а это последнее назовем состоянием A . Нетрудно себе представить целый ряд состояний, хотя и неравновесных, в которых при том же самом давлении p количество воды в растворе или несколько больше, или несколько меньше, чем в состоянии A , и соответственно меньше или больше воды находится в виде пара.

Из такого состояния система сразу же перейдет в состояние A , причем переход этот — процесс необратимый, и поэтому термодинамический потенциал уменьшится. Среди всех состояний, возможных при давлении p , состояние равновесия A характеризуется минимумом термодинамического потенциала; приравняв нулю вариацию термодинамического потенциала, мы получим, следовательно, уравнение равновесия.

Рассмотрим вопрос подробнее. Состояние раствора определяется

его концентрацией — количеством вещества, растворенным в одной весовой единице растворителя, или же «разбавлением», количеством растворителя k , приходящимся на единицу веса растворенного вещества. Через ζ мы обозначим термодинамический потенциал раствора, приходящийся на единицу веса растворенного вещества; ζ представляют собой функцию p , T и k . Через ζ_1 обозначим термодинамический потенциал единицы веса чистого растворителя при данном давлении p и температуре T , а через ζ_2 — ту же величину для пара. Если m — вес растворенного вещества, то термодинамический потенциал всего раствора равен $m\zeta$.

Пусть теперь из раствора испарится бесконечно малое количество растворителя δ , тогда термодинамический потенциал пара возрастет на величину $\zeta_2\delta$, а так как k уменьшится на $\frac{\delta}{m}$, то приращение термодинамического потенциала раствора равно $\frac{\partial\zeta}{\partial k}\delta$. Итак, условием равновесия служит равенство

$$\zeta_2 = \frac{\partial\zeta}{\partial k}. \quad (64)$$

В конечном счете это уравнение связывает между собой p , T и k . На первый взгляд это уравнение ничего не может дать. Но это не так, ибо из уравнения (64) можно вывести соотношение между одновременными приращениями k и p . Если температура постоянна, то ζ_2 зависит лишь от p , а ζ от p и k . Уравнение (64) дает тогда

$$\frac{\partial\zeta_2}{\partial p}dp = \frac{\partial^2\zeta}{\partial k\partial p}dp + \frac{\partial^2\zeta}{\partial k^2}dk. \quad (65)$$

Каков физический смысл производных в этом уравнении? Согласно уравнению (47), $\frac{\partial\zeta_2}{\partial p}$ есть удельный объем насыщенного пара над раствором. $\frac{\partial\zeta}{\partial p}$ — объем раствора, содержащего одну часть растворенного вещества и k частей растворителя; $\frac{\partial^2\zeta}{\partial k\partial p} = \frac{\partial v}{\partial k}$ — приращение этого объема при прибавлении весьма малого количества dk растворителя, рассчитанное на одну весовую единицу прибавленного растворителя. Не будь сжатия, вызванного разбавлением раствора, производная $\frac{\partial^2\zeta}{\partial k\partial p}$ представляла бы собой объем единицы веса растворителя при данных p и T .

Уравнение (65) принимает теперь вид

$$\left(v_2 - \frac{\partial v}{\partial k}\right) dp = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial k^2} dk.$$

Последнее уравнение позволяет вычислить изменение давления, вызванное заданным изменением разбавления dk . Так как $v_2 - \frac{\partial v}{\partial k}$ и $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial k^2}$ положительны (что $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial k^2} > 0$, будет доказано в дальнейшем, — см. § 51), то упругость пара над раствором растёт с разбавлением раствора.

§ 48. Различие в давлении пара над чистой водой и над раствором

Найдем разность давлений насыщенного пара над раствором и над чистым растворителем; для этого лучше всего воспользоваться уравнением (64), определяющим упругость пара над раствором при заданной температуре T . Запишем это уравнение более подробно:

$$\zeta_{2(p)} = \frac{\partial \zeta}{\partial k_{(p)}}. \quad (66)$$

С другой стороны, упругость пара над чистой водой, p_0 , задается уравнением

$$\zeta_{2(p_0)} = \zeta_{1(p_0)}, \quad (67)$$

непосредственно вытекающим из уравнения (66), как его частный случай. Действительно, из самого смысла величины $\frac{\partial \zeta}{\partial k}$ следует, что с ростом k значение этой производной стремится к ζ_1 . Из уравнений (66) и (67) заключаем, что

$$\zeta_{2(p)} - \zeta_{2(p_0)} = \frac{\partial \zeta}{\partial k_{(p)}} - \zeta_{1(p_0)}. \quad (68)$$

Далее, при постоянной температуре $\frac{\partial \zeta_2}{\partial p} = v_2$, так что левая часть уравнения (68) равна $\int_{p_0}^p v_2 dp$. Допустим, далее, что пар следует закону

Бойля Мариотта, $v_2 = \frac{RT}{p}$; тогда уравнение (68) принимает вид

$$RT \log \frac{p}{p_0} = \frac{\partial \zeta}{\partial k_{(p)}} - \zeta_{1(p_0)}. \quad (69)$$

Дифференцируя его по температуре, мы получим уравнение, в одной части которого стоит упругость пара, а в другой некоторое количество теплоты. Полученное уравнение, где независимыми переменными служат k и T , аналогично соответствующему уравнению для однокомпонентной системы, именно, уравнению (35). Далее, давление p зависит и от k и от T , а p_0 зависит только от T . Поэтому при дифференцировании по T при постоянном k переменными будут как p_0 , так и p . Продифференцировать по T уравнение (69) значит написать его для двух бесконечно близких температур и полученные равенства вычесть друг из друга. Мы получим тогда

$$R \frac{d}{dT} \left(T \log \frac{p}{p_0} \right) = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial k \partial T_{(p)}} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial k \partial p_{(p)}} \cdot \frac{dp}{dT} - \frac{\partial \zeta_1}{\partial T_{(p_0)}} - \frac{\partial \zeta_1}{\partial p_{(p_0)}} \frac{dp_0}{dT}. \quad (70)$$

Вторым и четвертым членами в правой части уравнения (70) можно пренебречь. Действительно, $\frac{\partial \zeta_1}{\partial p} = v_1$ — удельный объем растворителя,

далее, $\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v$ и потому $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial k \partial p} = \frac{\partial v}{\partial k}$ величина того же порядка, что и v_1 . Раскрывая левую часть равенства, получим, что множителями при $\frac{dp}{dT}$ и $\frac{dp_0}{dT}$ будут величины $\frac{RT}{p}$ и $\frac{RT}{p_0}$, т. е. удельные объемы пара при давлениях p и p_0 , которые гораздо больше, чем v и v_1 . Итак,

$$R \frac{d}{dT} \left(T \log \frac{p}{p_0} \right) = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial k \partial T_{(p)}} - \frac{\partial \zeta_1}{\partial T_{(p_0)}}. \quad (71)$$

Вспомним теперь, что количество теплоты, которое выделяет система, переходя из состояния A в состояние B при постоянном давлении p , равно уменьшению функции

$$\zeta - T \frac{\partial \zeta}{\partial T},$$

которую для краткости мы обозначим через χ . При этом величина χ будет относиться к количеству раствора, содержащему единицу веса

растворенного вещества, а χ_1 — к единице веса растворителя. Умножая уравнение (71) на T и вычитая из него уравнение (69), находим

$$RT^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0} = \chi_{1(p_0)} - \frac{\partial \chi}{\partial k_{(p)}};$$

$\chi_{1(p_0)}$ заменяем через $\chi_{1(p)}$. Окончательно,

$$RT^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0} = Q, \quad (72)$$

где

$$Q = \chi_{1(p)} - \frac{\partial \chi}{\partial k_{(p)}}.$$

Каков смысл правой части равенства (72)? $Q dk$ — количество теплоты, выделяемое системой, когда к раствору, содержащему единицу веса растворенного вещества, прибавляется бесконечно малое количество воды dk под тем же самым давлением p . При этом как до прибавления воды, так и после него, раствор находится под одним и тем же давлением. В самом деле, выделенное количество теплоты равно взятому с обратным знаком приращению функции χ для всей системы, обусловленному прибавлением воды. До разбавления раствора мы имели $\chi_1 dk$ для воды и χ для раствора, а после разбавления $\chi + \frac{\partial \chi}{\partial k} dk$ для раствора. Таким образом, значение χ для всей системы уменьшилось на

$$\left(\chi_1 - \frac{\partial \chi}{\partial k} \right) dk = Q dk.$$

Известное уравнение (72) было уже давно найдено Кирхгофом, но совершенно иным методом. При выводе правой части уравнения (72) мы пренебрегали, во-первых, членом

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial k} \frac{\partial p}{\partial T} - v_1 \frac{\partial p_0}{\partial T} \right),$$

состоящим из величин, отброшенных уже в уравнении (70), а во-вторых, выражением $\chi_{1(p_0)} - \chi_{1(p)}$, т. е.

$$(p_0 - p) \frac{\partial \chi_1}{\partial p},$$

или, вспоминая смысл функции χ_1 ,

$$(p - p_0) \left(v_1 - T \frac{\partial v_1}{\partial T} \right).$$

Формула Кирхгофа верна только тогда, когда главный член этого выражения мал по сравнению с количеством теплоты Q .

§ 49. Смеси

Под *смесью* мы понимаем как смесь в обычном смысле этого слова, так и раствор. В дальнейшем мы будем всегда рассматривать смеси при постоянном давлении и постоянной температуре. Для отыскания условий равновесия воспользуемся термодинамическим потенциалом, который, как мы уже знаем, не может возрастать, если температура и давление постоянны. Чтобы облегчить себе расчеты, будем пользоваться и соответствующими геометрическими представлениями, которые позволяют легче уяснить себе, в чем дело, а на ряд вопросов дают ответ и сразу, почти без всяких вычислений.

Мы ограничимся случаем двух и трех компонент. Единицами массы будут служить граммолекулы. Пусть смесь, безразлично, однородная или нет, содержит m_1 и m_2 или m_1 , m_2 и m_3 молей компонент. Будем всегда считать, что у нас один моль смеси, так что сумма $m_1 + m_2$ или же $m_1 + m_2 + m_3$ будет всегда равна единице.

§ 50. Двухкомпонентная система

Начнем со случая двух компонент. Положим $m_2 = x$ и $m_1 = 1 - x$ и будем откладывать значения x и ζ по двум взаимно перпендикулярным осям координат. Произвольную постоянную в выражении для ζ выбираем настолько большой, чтобы термодинамический потенциал смеси был всегда положителен. Систему, для которой $x = O_1a$ и $\zeta = aA$ (рис. 10), назовем системой A или, иначе, смесью A . Точку A назовем ζ -точкой этой системы. Если теперь μ молей смеси A смешаны с $1 - \mu$ молями смеси B , то точка, изображающая состав полученной смеси, делит отрезок ab так, что

$$ad:bd = (1 - \mu):\mu. \quad (73)$$

Другими словами, d — центр тяжести двух материальных точек с массами μ и $1 - \mu$, помещенных, соответственно, в точках a и b . Действительно, из уравнения (73) следует

$$O_1 d = \mu \cdot O_1 a + (1 - \mu) \cdot O_1 b,$$

откуда заключаем, что количество второй компоненты во всей системе дается длиной $O_1 d$.

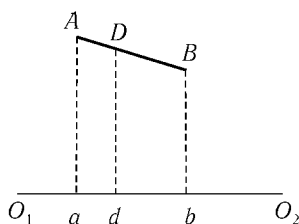


Рис. 10

Обратно, если нас интересует лишь состав смеси, то система с составом d всегда может быть разложена на две системы с составом, соответственно, a и b ; один моль d дает $\frac{bd}{ab}$ молей a и $\frac{ad}{ab}$ молей b .

Если μ молей a и $1 - \mu$ молей b не смешиваются между собой, т. е. не меняют своего состояния при смешивании, а образуют «комплекс» (a, b) , то термодинамический потенциал этого комплекса изображается отрезком dD , отсекаемым на соответственной вертикали прямой AB , так как

$$dD = \mu aA + (1 - \mu)bB.$$

Итак, точка D , ζ — точка комплекса $[\mu a, (1 - \mu)b]$, лежит на прямой AB , причем $AD : BD = (1 - \mu) : \mu$, таким образом, D — центр тяжести двух масс μ и $1 - \mu$, расположенных в точках A и B .

Компоненты, содержащиеся в комплексе D , могут быть и в иных состояниях, они могут, например, образовать однородную смесь — одну фазу или же по-разному распределяться между различными фазами. Состав системы будет и тогда изображаться точкой d , но ζ -точка может лежать выше или ниже D .

Представим себе, что обе компоненты находятся в жидком состоянии и могут смешиваться друг с другом в любых пропорциях, так что x меняется от 0 до 1. Тогда ζ -точки получаемых жидких фаз расположатся по некоторой кривой (рис. 11), начальная ($x = 0$) и конечная ($x = 1$), ординаты которой задаются термодинамическими потенциалами чистых компонент O_1P и O_2Q .¹ Зная эту кривую, можно найти, согласно

¹Рассмотрение систем, в которых одна из компонент присутствует в весьма малом количестве, показывает, что ζ -кривая из P идет вниз, а подходя к Q , поднимается. Касательными к ζ -кривой в точках P и Q служат прямые O_1P и O_2Q .

выше изложенному, значение термодинамического потенциала любого комплекса двух фаз, т.е. системы, в которой исходные фазы не смешивались друг с другом. Весь вопрос теперь в том, останется ли такая система в своем прежнем двухфазном состоянии или же превратится в однородную смесь.

§ 51. Устойчивые и неустойчивые жидкие фазы; равновесие между двумя жидкими фазами

Если ζ -кривая в точке A (рис. 11) обращена к оси x выпуклой стороной, то точка A расположена под хордой, соединяющей любые две точки A' и A'' , взятые справа и слева от точки A , но на достаточно малом расстоянии от нее. В этом случае термодинамический потенциал для однородной смеси меньше, чем для соответствующего комплекса, состоящего из фаз A' и A'' . Итак, если фазы A'' и A' приведены в соприкосновение друг с другом, то они смешиваются между собой с уменьшением термодинамического потенциала и образуют однофазную систему A . Система же A не может распасться на две фазы A' и A'' , ибо в таком случае термодинамический потенциал увеличился бы, что невозможно. Пусть теперь в точке B ζ -кривая обращена к оси x своей вогнутой стороной. B' и B'' — любые две точки, взятые на кривой справа и слева от точки B , но на достаточно малом от нее расстоянии. Тогда точка B расположена над хордой $B'B''$, и фазы B' и B'' при смешивании не дают устойчивой однородной смеси. Система B , наоборот, легко распадается с уменьшением термодинамического потенциала на фазы B' и B'' .

Равновесие в состоянии A называется устойчивым, а в состоянии B — неустойчивым.

Хотя термодинамический потенциал и может уменьшаться при рассмотренных выше превращениях, но надо еще выяснить, действительно ли он станет уменьшаться, будет ли иметь место соответствующий процесс. Оказывается, что такой процесс, действительно, будет иметь место, если только изменение состояния при этом является непрерывным, если же где-либо в течение этого процесса для перехода от одного состояния к другому, с меньшим термодинамическим потенциалом, необходим некоторый скачок, то сам по себе, без внешнего воздействия, процесс начаться не может (пример — явления пересыщения и переохлаждения).

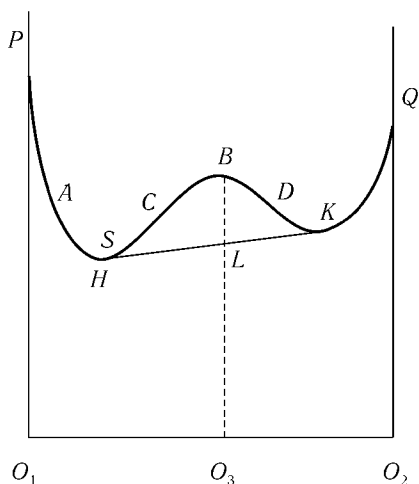


Рис. 11

Из всего предыдущего видно, что если устойчивая жидкая фаза возможна при любом значении x , то ζ -кривая должна быть всюду обращена своей выпуклой стороной вниз, иными словами, производная $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ должна быть положительна при всяком x . В тех точках, где ζ -кривая обращена вниз своей вогнутостью, так что производная $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ отрицательна, соответствующая однофазная система неустойчива и ее нельзя получить смешиванием двух других жидких фаз. Такой случай изображен на рис. 11; так ведут себя в действительности вода и эфир.

Сливая эти две жидкости, получаем два слоя, один из которых содержит больше воды, а другой — больше эфира. В подобных случаях ζ -кривая имеет две точки перегиба C и D . Точки кривой CBD нельзя осуществить на опыте, ибо однофазная система, вроде системы B , сразу же распадется на две фазы B' и B'' , бесконечно близкие к B , а каждая из этих фаз распадется, в свою очередь, на две другие фазы, и этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Как это будет показано в дальнейшем, состояние равновесия будет достигнуто лишь в точке L , расположенной на прямой HK , общей касательной к ζ -кривой в точках H и K . Участки ζ -кривой PC и QD , как уже было сказано в начале этого параграфа, изображают состояния устойчивого равновесия, а состояния между C и D , хотя и возможные с точки зрения молекулярной теории, — это состояния неустойчивого равновесия. Легко видеть, что все комплексы, изображаемые точками общей касательной HK , лежащими между H и K , точно так же находятся в состоянии устойчивого равновесия, ибо невозможны процессы, выводящие из этих состояний и сопровождающиеся уменьшением термодинамического потенциала. Итак, H и K — две жидкие фазы, которые могут находиться в равновесии друг с другом.

Но каковы точки, лежащие между точкой касания H и точкой перегиба C , как, например, точка S ? Однородная смесь, соответствующая этой точке, может перейти, с уменьшением термодинамического потенциала, в комплекс, состоящий из фаз H и K . Однако, если состояние S может непрерывным образом перейти в состояние H , то состояние K , напротив, не может быть достигнуто из S без некоторого скачка. Присутствие же хотя бы весьма малого количества фазы K превращает этот скачок в непрерывный процесс. В самом деле, соединим точку K рядом прямых со всеми точками ζ -кривой от S до H (рис. 12). Тогда при переходе одной части первоначальной системы S через все промежуточные состояния S' , S'' и т. д., от S к H масса фазы K , присутствующей в системе с самого начала, будет расти непрерывным образом.

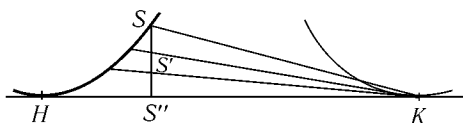


Рис. 12

Итак, точки, расположенные между точкой H и точкой перегиба C , изображают состояния мало устойчивые; наиболее устойчивые состояния изображаются точками кривой PH , прямой HK и кривой KQ (рис. 11).

§ 52. Равновесие между твердой и жидкой фазами; переохлаждение

Подобного рода состояния, сами по себе устойчивые, но уже при незначительном воздействии извне переходящие в более устойчивые комплексы, известны, главным образом, у растворов (пример — явление пересыщения). Обозначим термодинамический потенциал одного моля твердой соли через Z_2 , жидкой соли через Z_1 , а воды — через W . Кривая Z_1W (рис. 13) изображает термодинамические потенциалы всех растворов, возможных при данной температуре и давлении. В этом случае касательная Z_2A играет ту же роль, что и общая касательная HK в предыдущем параграфе; состояния между A и Z_1 на рис. 13 соответствуют состояниям между H и C на рис. 11. Раствор B , напри-

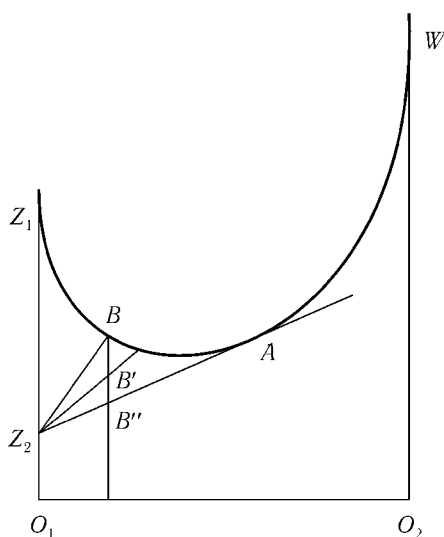


Рис. 13

мер, сам по себе устойчив, ибо его термодинамический потенциал не может меняться путем непрерывного изменения состояния. Но в присутствии сколь угодно малого количества твердой соли (состояние Z_2) раствор сразу же перейдет путем непрерывного изменения состояния в состояние B' и т. д., пока, наконец, не будет достигнуто состояние устойчивого равновесия в B'' — точке пересечения касательной Z_2A с ординатой точки B . Итак, конечный результат — комплекс, изображаемый точкой B'' . На первый взгляд не имеет смысла говорить о термодинамическом потенциале системы, состоящей из твердой и жидкой соли при одной и той же температуре, ибо эти две фазы находятся в равновесии друг с другом только при температуре плавления. Но точно таким же образом как воду можно охладить в отсутствие льда до температур гораздо ниже 0° , так и расплавленную соль можно в отсутствие твердого вещества охладить ниже точки плавления. С прибавлением, однако, к такой переохлажденной жидкости твердого вещества она кристаллизуется; этот процесс должен сопровождаться убыванием термодинамического потенциала, и поэтому Z_2 меньше Z_1 .

Система, состоящая из переохлажденной соли и небольшого количества твердой фазы, изображается точкой, расположенной немного ни-

же Z_1 . Такая система путем непрерывного изменения состояния перейдет в систему Z_1 . Рис. 13 соответствует, конечно, температуре более низкой, чем температура плавления. При температуре плавления Z_1 и Z_2 совпадают, а выше этой температуры Z_2 больше, чем Z_1 . В последнем случае твердая фаза находится в состоянии как бы «перегрева» [supergelation], будучи нагрета выше точки плавления. Форма и положение ζ -кривой различны для разных температур.

Все предыдущие рассуждения определяются, конечно, тем, каким именно образом термодинамический потенциал комплекса, составленного из двух веществ, зависит от термодинамических потенциалов этих веществ, взятых в отдельности, и от состава комплекса.

§ 53. Равновесие трехфазной системы, состоящей из двух компонент

Такая система не может находиться в состоянии равновесия при любых p и T . Если, однако, температура зафиксирована, а давление изменяется, то ζ -кривые непрерывно изменяют свою форму, и при некотором давлении p_1 ζ -точка твердой фазы может лежать на общей касательной к ζ -кривым двух жидких фаз. Тогда твердая фаза будет находиться в равновесии с двумя жидкими фазами.

Опять-таки, фиксируя температуру, мы получим вполне определенное значение давления, при котором только и могут две твердые фазы находиться в равновесии с жидкой фазой. В этом случае прямая, соединяющая ζ -точки обеих твердых фаз, будет касательной к ζ -кривой жидкой фазы. Две жидкие фазы могут находиться в равновесии с двумя твердыми фазами лишь при вполне определенных значениях как температуры, так и объема. Это положение будет потом доказано и другим путем.

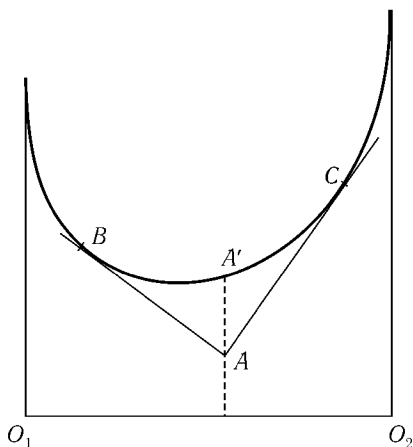


Рис. 14

§ 54. Равновесие раствора соли с ее твердым гидратом

На рис. 14 изображена ζ -кривая для водных растворов некоторой соли, причем термодинамический потенциал по-прежнему вычисляется для одного моля раствора. Термодинамический потенциал одного моля твердого гидрата данной соли изобразится точкой A с абсциссой, определяемой составом гидрата (x — количество воды, $1 - x$ — количество безводной соли). Из точки A можно, вообще говоря, провести две касательные к ζ -кривой, т. е. гидрат может находиться в равновесии с двумя растворами различной концентрации. Один из этих растворов содержит больше воды, чем гидрат, а другой меньше. Раствор D , где D лежит между точками касания B и C , не может находиться в равновесии с твердым гидратом. A' есть ζ -точка жидкого гидрата, переходящего целиком в твердое состояние при прибавлении хотя бы небольшого количества твердого гидрата. При других температурах точка A может лежать и на самой ζ -кривой. Так это и будет, например, для температуры плавления, когда твердый и жидкий гидраты находятся в равновесии друг с другом.

§ 55. Равновесие между двумя растворами различной концентрации

На рис. 15 ζ -кривая в одной своей части обращена вогнутой стороной вниз, так что мы можем осуществить равновесие между двумя растворами различной концентрации. Безводная соль изображается на рис. 15 ζ -точкой A . Из A можно провести к ζ -кривой три касательные; две из них касаются кривой в точках устойчивого равновесия, а третья (на чертеже она не показана) — в точке неустойчивого равновесия. Таким образом, твердое вещество может быть в равновесии с двумя растворами различной концентрации. Комплекс G , состоящий из твердой фазы A и раствора B , может перейти с уменьшением ζ в систему из двух растворов E и F , где EF — общая касательная к ζ -кривой. Если твердая фаза содержит воду (этому гидрату пусть соответствует ζ -точка A), то эта фаза может быть в равновесии с тремя растворами различной концентрации.

Допустим теперь, что возможны два гидрата одного и того же вещества, но с различным содержанием воды, ζ -точки этих гидратов

обозначим через A и B (рис. 16). Проведем из A и из B касательные AC и BD к ζ -кривой, и пусть последняя будет во всех точках обращена своей вогнутой стороной вниз. Растворы справа от D не могут быть в равновесии с обоими гидратами, раствор D может быть в равновесии с одним только гидратом B , но этот раствор еще не будет пересыщенным по отношению к гидрату A , содержащему меньше воды, так что о насыщении ничего наперед утверждать нельзя. Точки между C и D изображают растворы, пересыщенные по отношению к гидрату B , но ненасыщенные по отношению к гидрату A . Подобный случай можно наблюдать хотя бы у сернокислого натрия, взяв безводную соль и гидрат, содержащий 10 молекул воды.

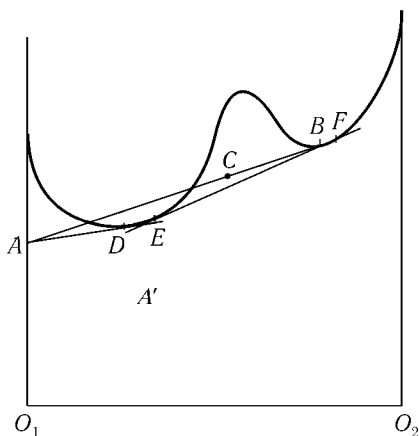


Рис. 15

§ 56. Система из двух гидратов

Рассмотрим изменения, происходящие с изменением температуры в системе из двух гидратов. При некоторой температуре T_0 прямая, соединяющая точки A и B , касается ζ -кривой (рис. 17). При этой температуре, называемой температурой перехода, оба гидрата находятся в равновесии с раствором. Определяя для каждой температуры значение x для раствора, находящегося в равновесии с первым гидратом, мы построим кривую растворимости в системе координат x и T . Такую же кривую строим и для второго гидрата. Полученные две кривые пересекаются друг с другом при температуре перехода. Если рассматривать лишь наиболее устойчивые состояния, то кривая растворимости представится кривой, состоящей из двух ветвей. Действительно, поскольку термодинамический потенциал стремится к минимуму, то при данной температуре равновесие с одним гидратом более устойчиво, чем с другим; и только при температуре перехода оба равновесия одинаково устойчивы.

Рис. 16 соответствует температуре ниже температуры перехода, а рис. 18 — температуре выше температуры перехода.

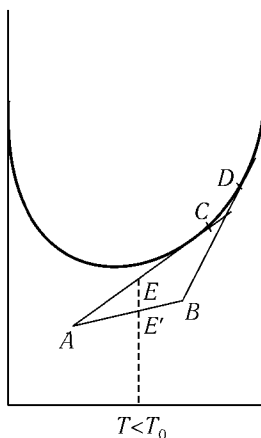


Рис. 16

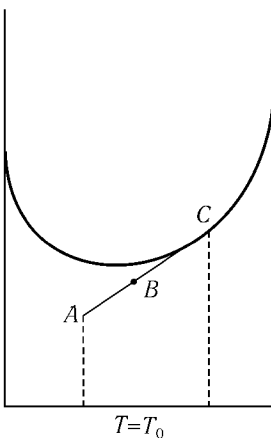


Рис. 17

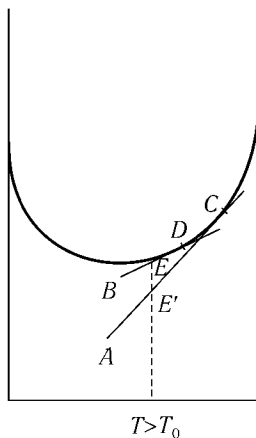


Рис. 18

При $T < T_0$ наиболее устойчивые состояния изображаются точками прямых AB и BD , соответствующими комплексам, абсциссы которых лежат между абсциссами A и D . Если в системе присутствует хоть немного гидрата B , переход из E и E' обязательно произойдет, и тогда образуется твердая смесь двух гидратов. Если же гидрат B отсутствует, то система может и не перейти из E в E' .

При $T > T_0$ (рис. 18) наиболее устойчивые состояния изображаются точками отрезка AC . Комплекс E , состоящий из гидрата B и раствора D , в присутствии гидрата A перейдет в комплекс E' , состоящий из гидрата A и раствора C . Если гидрат A отсутствует, то переход этот может и не произойти. В соответствии с формой ζ -кривой и положением ζ -точек обоих гидратов, мы можем иметь ряд других сложных случаев.

§ 57. Другой способ построения ζ -кривой

Соответствующие графики можно строить и другим путем. Пусть раствор содержит x весовых частей воды и одну весовую часть растворенного вещества A . Как и раньше, мы можем построить ζ -кривые

и сделать из них соответствующие выводы. Но кривые не будут ограничены абсциссой $x = 1$, а будут неограниченно простирались вдоль оси x , ибо для чистой воды $x = \infty$; ζ -кривая будет также уходить в бесконечность, поскольку с возрастанием массы системы растет и ее термодинамический потенциал.

Можно пойти и по более общему пути. Обозначим количество вещества A через $\alpha_1 + \alpha_2 x$, а количество вещества B — через $\beta_1 \beta_2 x$, где α и β — произвольные постоянные. Смешаем A с B и термодинамический потенциал полученной системы будем откладывать по оси ординат, а x по оси абсцисс. Каждая фаза — твердая, однородная жидкая и т. д. — будет иметь, таким образом, свою ζ -точку.

Оба рассмотренные выше способа построения ζ -кривой суть частные случаи этого более общего метода. В первом случае количества вещества A и B равнялись соответственно, $1 - x$ и x , а во втором 1 и x .

Составим по этому общему методу комплекс двух фаз с составом x и x' , и пусть масса первой фазы в этом комплексе будет равна y , а масса второй $1 - y$. Состав всего комплекса и соответствующую ему ζ -точку можно найти, зная состав и ζ -точку каждой из фаз, таким же образом, как по первому методу (§ 50).

В самом деле, состав комплекса задается формулой, показывающей, сколько содержится в комплексе вещества A , а именно

$$y(\alpha_1 + \alpha_2 x) + (1 - y)(\alpha_1 + \alpha_2 x') = \alpha_1 + \alpha_2 x'',$$

т. е.

$$yx + (1 - y)x' = x''.$$

Итак, точка x'' лежит между точками x и x' и делит расстояние между ними в отношении $\frac{1 - y}{y}$. Доказательство аналогичного положения для ζ -точки комплекса мы предоставим читателю.

При $x = -\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ равно нулю количество первого вещества, а при $x = -\frac{\beta_1}{\beta_2}$ — второго. Поэтому ζ -кривая будет заключена между ординатами, соответствующими этим двум абсциссам.

§ 58. Трехкомпонентные системы

В этом случае для изображения состава и термодинамического потенциала системы нам придется воспользоваться пространством уже не

двух, а трех измерений. Роль оси абсцисс в предыдущем случае здесь будет играть координатная плоскость Oxy , которую будем считать горизонтальной. И здесь мы рассматриваем одну граммолекулу смеси, так что $m_1 + m_2 + m_3 = 1$. Поэтому состав каждой фазы или системы фаз определяется двумя переменными и может быть изображен точкой на горизонтальной плоскости. Это можно, притом, осуществить самыми различными способами. Мы выберем за координаты точки x и y линейные функции m_1 , m_2 и m_3 , что в свою очередь и m_1 , m_2 , m_3 будут линейными функциями x и y .

Пусть теперь точки a и b (рис. 19) на горизонтальной плоскости изображают собой какие-то две фазы или два комплекса фаз. Смешаем μ молей первой системы с $1 - \mu$ молями второй; полученный комплекс будет изображаться точкой d прямой ab , причем точка d и представляет собой центр тяжести масс μ и $1 - \mu$, помещенных, соответственно, в точках a и b , так что

$$ad : bd = (1 - \mu) : \mu.$$

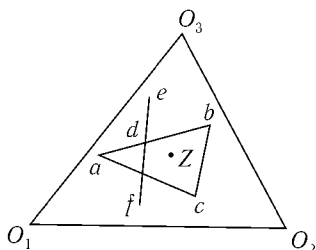


Рис. 19

В самом деле, поскольку x и y — линейные функции m_1 , m_2 , m_3 , то координаты точки d , изображающей этот комплекс, равны

$$x_d = \mu x_a + (1 - \mu)x_b,$$

$$y_d = \mu y_a + (1 - \mu)y_b.$$

Наоборот, система, состав которой изображается точкой d , может распадаться на две системы a и b , где a и b могут быть взяты на любом расстоянии от d . Но такими свойствами обладают не только точки прямой ab . Проведем через точку d произвольную прямую и возьмем на ней по обе стороны от d две точки e и f ; тогда система d может распадаться и на две системы e и f .

§ 59. Трехфазная система из трех компонент

Смешаем три фазы или комплекса фаз a , b и c ; возьмем, соответственно, μ_a , μ_b и μ_c молей каждой из них, причем $\mu_a + \mu_b + \mu_c = 1$.

Согласно линейным соотношениям между координатами и величинами m_1, m_2, m_3 , полученная система изобразится точкой с координатами

$$\mu_a x_a + \mu_b x_b + \mu_c x_c \quad \text{и} \quad \mu_a y_a + \mu_b y_b + \mu_c y_c$$

и совпадет, таким образом, с центром тяжести трех масс μ_a, μ_b и μ_c , помещенных в точках a, b и c .

Отсюда следует, что точки, изображающие все системы, какие только можно составить из a, b и c , будут лежать внутри треугольника abc на горизонтальной плоскости (рис. 19) или же на его сторонах. Обратно, пусть z — любая точка внутри треугольника abc , тогда система z может быть совершенно определенным образом разложена на три системы a, b и c .

Согласно принятым соотношениям между m_1, m_2, m_3 и координатами, три определенные точки горизонтальной плоскости, именно O_1, O_2, O_3 , будут изображать собой чистые компоненты.

Таким образом, область графического изображения ограничена треугольником $O_1 O_2 O_3$.¹ Какова будет форма « ζ -поверхности» геометрического места ζ -точек? ζ -точку каждой системы мы получим так же, как и в случае двух компонент. Именно, восставим перпендикуляр из соответствующей точки горизонтальной плоскости и отложим на нем значение термодинамического потенциала для данной системы. В дальнейшем точки горизонтальной плоскости будем обозначать строчными буквами, а ζ -точки — прописными буквами. Очевидно, что ζ -точка комплекса, состоящего из μ_a, μ_b и μ_c молей систем A, B и C (причем $\sum \mu = 1$) совпадает с центром тяжести трех масс μ_a, μ_b и μ_c помещенных, соответственно, в точках A, B и C . ζ -точки всех комплексов, составленных из двух систем A и B , расположены на отрезке AB и ζ -точки всех вообще комплексов, составленных из систем A, B и C , лежат в плоскости ABC . Наконец, ζ -точки двух систем с одним и тем же составом лежат на одной и той же вертикали и возможность превращения одной из этих систем в другую зависит только от того, какая из соответствующих ζ -точек расположена ниже.

¹ Можно доказать, что в случае двух компонент ζ -кривая касается ограничивающих ее координатных линий $x = 0$ и $x = 1$. Аналогичным образом ζ -поверхность для трех компонент будет касаться вертикальных плоскостей, проведенных через любую пару точек O_1, O_2 и O_3 .

§ 60. Форма ζ -поверхности

Форма ζ -поверхности различна в зависимости от того, находятся ли в устойчивом равновесии однородные жидкие фазы каждого данного состава.

Если фаза D находится в устойчивом равновесии, то все вертикальные сечения поверхности в точке D должны быть обращены в этой точке своей выпуклой стороной вниз. Если хотя бы одно вертикальное сечение дает кривую, обращенную вниз своей вогнутой стороной, то фаза D неустойчива. В самом деле, фаза D может тогда распасться на две фазы с уменьшением термодинамического потенциала; точки горизонтальной плоскости, изображающие эти две фазы, будут лежать на некоторой прямой, проходящей через проекцию точки D на горизонтальную плоскость.

Условия равновесия можно высказать и в другой эквивалентной форме, именно: в окрестности данной точки D ζ -поверхность должна располагаться целиком над касательной плоскостью. Если однородная фаза любого состава будет устойчивой, то это условие будет соблюдаться в каждой точке ζ -поверхности, и такая ζ -поверхность не будет обладать «складкой» (plait). Пусть x, y, ζ — координаты точки D ; $x + \Delta x, y + \Delta y, \zeta + \Delta \zeta$ — координаты какой-то точки E ζ -поверхности, лежащей в окрестности точки D , а $\zeta + \Delta' \zeta$ — координата E' точки пересечения вертикали, проведенной из E , с касательной плоскостью в точке D . Мы получим тогда, с точностью до членов третьего порядка малости по сравнению с Δx и Δy ,

$$\Delta \zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \Delta y + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \Delta x \Delta y + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} (\Delta y)^2$$

и

$$\Delta' \zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \Delta y.$$

Условием того, что точка E расположена выше, чем точка E' , т. е. разность $\Delta \zeta - \Delta' \zeta$ положительна для всех значений Δx и Δy , служат соотношения

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} > \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)^2.$$

Первое или второе из этих неравенств является следствием двух остальных.

Кривая, определяемая уравнением

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)^2 = 0,$$

называется *спинодалью*. Спинодаль отделяет область устойчивых фаз от области неустойчивых фаз.

Если в какой-либо части ζ -поверхности условия равновесия не выполняются, т. е. хотя бы некоторые вертикальные сечения обращены вниз своей вогнутой стороной, то такая ζ -поверхность имеет складку. Подобного рода складка может простираться вплоть до граничных кривых, но может кончаться и во внутренней части поверхности.

§ 61. Условия равновесия между твердой и жидкой фазами

Выводы предыдущих параграфов справедливы, конечно, для любого вертикального сечения ζ -поверхности. Следовательно, твердая фаза F будет в равновесии с жидкой фазой G , если прямая FG лежит в касательной плоскости к ζ -поверхности в точке G . Это условие выполняется для бесконечного множества жидких фаз, именно, ему удовлетворяют все жидкие фазы с ζ -точками, лежащими на кривой, вдоль которой конус с вершиной в точке F касается ζ -поверхности. Допустим далее, что это — кривая замкнутая.

Точки ζ -поверхности, лежащие вне этой кривой, изображают такие жидкие фазы, которые не могут находиться в равновесии с данной твердой фазой; раствор здесь или пересыщен, или ненасыщен. Часть поверхности, заключенная внутри кривой касания, изображает малоустойчивые фазы, распадающиеся в присутствии хотя бы ничтожного количества твердой фазы.

Вся поверхность, представляющая при заданных условиях состояния с наименьшим термодинамическим потенциалом, состоит из двух частей: конуса F и ζ -поверхности вне кривой касания; она называется «поверхностью рассеянной энергии» (Гиббс).

§ 62. Равновесие двух твердых фаз с жидкими фазами

Две твердые фазы F_1 и F_2 могут находиться в равновесии с жидкой фазой G , если прямая $F_1 F_2$ лежит в касательной плоскости к ζ -поверхности в точке G . Ибо в этом случае обе прямые $F_1 G$ и $F_2 G$ служат касательными к поверхности. Легко видеть, что плоскость $F_1 F_2 G$ есть общая касательная плоскость двух конусов, касающихся ζ -поверхности и имеющих своими вершинами точки F_1 и F_2 . Поверхность рассеянной энергии состоит в этом случае из треугольника $F_1 F_2 G$, а вне его — из двух конусов с вершинами в точках F_1 и F_2 и, наконец, части ζ -поверхности, расположенной вне кривых касания.

§ 63. Равновесие между двумя жидкими фазами

Исследуем условия равновесия между двумя жидкими фазами H и K . Рассмотрим прежде всего сечение ζ -поверхности вертикальной плоскостью, проходящей через ζ -точки H и K , и докажем, что если H и K находятся в равновесии друг с другом, то прямая HK служит касательной к ζ -поверхности как в точке H , так и в точке K . Пусть, далее, h и k (рис. 20) — проекции на горизонтальную плоскость точек H и K , l и L — точки, изображающие некоторый комплекс (H, K) , так что расстояние lL определяет термодинамический потенциал этого комплекса. h' и k' — точки некоторой прямой, проходящей через l , и, вдобавок, бесконечно близкие к точкам h и k . Точки h' и k' служат проекциями на горизонтальную плоскость точек ζ -поверхности H' и K' .

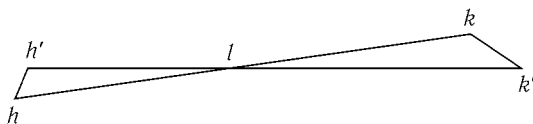


Рис. 20

Комплекс, состоящий из фаз H и K , может перейти путем бесконечно малого изменения состояния в комплекс (H', K') , которому соответствует на горизонтальной плоскости та же точка l . При этом процессе термодинамический потенциал не меняется, следовательно, пря-

мая $H'K'$ проходит через точку L . Таким образом, четыре точки H , K , H' и K' лежат в одной плоскости. Плоскость эта служит касательной плоскостью к поверхности как в точке H , так и в точке K , ибо HK касательная, а HH' и KK' — линейные элементы ζ -поверхности.

Итак, условием сосуществования двух жидких фаз служит совпадение касательных плоскостей, проведенных к ζ -поверхности в точках, изображающих эти фазы. Другими словами, чтобы найти две сосуществующие жидкие фазы, надо только провести общую касательную плоскость к ζ -поверхности.

Провести общую касательную плоскость можно лишь тогда, когда поверхность обладает складкой. Пусть найдены какие-то две сосуществующие фазы. Если теперь общую касательную плоскость катить по поверхности, то мы получим и другие пары сосуществующих фаз. В том случае, когда складка простирается до одной из граничных кривых ζ -поверхности, мы получаем, в конце концов, равновесие между двумя фазами, содержащими лишь по две компоненты. Но складка может и не доходить до границ ζ -поверхности, тогда обе точки касания при некотором положении касательной плоскости совпадут между собой. Другими словами, две сосуществующие фазы будут непрерывно сближаться друг с другом по своему составу и по другим свойствам, пока, наконец, обе фазы не совпадут между собой. Точка, в которой происходит это совпадение, называется *конечной точкой складки* (plaitpoint).

§ 64. Другие способы построения ζ -поверхности

ζ -поверхность для системы из трех компонент можно построить, как и ζ -кривую для двух компонент, самыми разнообразными способами, придавая различные значения коэффициентам в выражении для x и y через величины m_1 , m_2 и m_3 . Так, например, условимся всегда рассматривать растворы, содержащими одну весовую часть воды, x весовых частей второй и y весовых частей третьей компоненты. Откладывая x и y по двум взаимно перпендикулярным осям, найдем точку, изображающую собой систему заданного состава. Соответствующая ζ -поверхность простирается в бесконечность вдоль любой из трех координатных осей.

Как пример для применения этого графического метода, возьмем равновесие между твердым PbI_2 , твердым KI , их двойной солью и раствором, исследованное Шрейнемакерсом.

Твердый KI изображается бесконечно удаленной точкой на оси x , а твердый PbI_2 — бесконечно удаленной точкой на оси y . Двойная соль (опять берется количество вещества, содержащее одну весовую часть воды) изображается некоторой точкой горизонтальной плоскости с соответствующими координатами x и y . Касательные конусы для твердых солей PbI_2 и KI переходят в касательные цилиндры. Условия равновесия между двумя твердыми и одной жидкой фазой можно найти методом, указанным выше (в § 62). Но мы не будем заниматься деталями этого вопроса.

§ 65. Смешанные кристаллы

Дадим краткие сведения о применении ζ -поверхности к случаю *смешанных кристаллов*.

Если раствор находится в равновесии при данной температуре и при данном давлении с двумя твердыми солями, то он имеет, вообще говоря, вполне определенный состав, не зависящий от того, в какой пропорции присутствуют в осадке обе твердые соли. Как найти состав этого раствора с помощью ζ -поверхностей — это было уже разобрано в § 62. Но Рюдорф (Rüdorff) открыл также случаи, когда состав подобного раствора оставался неопределенным, именно, когда обе соли кристаллизуются вместе, образуя так называемые смешанные кристаллы. Смешанные кристаллы были в дальнейшем исследованы Ретгерсом и Бакуизом Розебуом (Bakhuiz Rozeboom). Оказалось, что все свойства смешанных кристаллов непрерывно изменяются в зависимости от их состава.

Для построения ζ -поверхности лучше применить не способ предыдущего параграфа, когда точки, изображавшие компоненты в чистом виде, были удалены в бесконечность, а другой способ, более удобный. Возьмем раствор или твердую фазу, где солей A и B вместе содержится одна весовая часть, скажем, $1-x$ частей A и x частей B , а воды — y весовых частей. Состав каждой фазы определяется тогда соответствующими значениями x и y . x будет лежать в интервале между 0 и 1, y — между 0 и ∞ ; тогда для обеих чистых солей, соответственно, $y = 0$, $x=1$ и $y = 0$, $x = 0$. ζ -поверхность ограничена, таким образом, двумя параллельными вертикальными плоскостями $x = 0$ и $x = 1$ и третьей вертикальной плоскостью $y = 0$, перпендикулярной двум первым. ζ -кривая смеси обеих расплавленных солей расположится в $x\zeta$ -плоскости, а ζ -кривые, изображающие термодинамический потенциал водного

раствора каждой из солей, расположатся соответственно в вертикальных плоскостях $x = 0$ и $x = 1$. Вдоль этих трех кривых ζ -поверхность касается всех трех вертикальных плоскостей (см. примечание на стр. 101).

§ 66. Равновесие между смесями и растворами

Постараемся установить теперь условия равновесия между смесями и растворами. Смешанные кристаллы — нечто совсем другое, чем простой комплекс. ζ -точки смешанных кристаллов, состоящих из двух данных компонент, расположатся не на прямой, соединяющей ζ -точки обеих компонент в чистом виде, а где-то внизу, под этой прямой, и образуют в плоскости $x\zeta$ некоторую кривую. Чтобы найти теперь раствор, с которым будут находиться в равновесии смешанные кристаллы данного состава, надо построить плоскость, касающуюся как ζ -поверхности, так и ζ -кривой смешанных кристаллов. Согласно опытам Рюдорфа, при изменении состава смешанных кристаллов меняется и положение этой касательной плоскости, а следовательно, и состав раствора, с которым будут находиться в равновесии смешанные кристаллы теперь уже иного состава. Если в твердой фазе присутствует лишь одна компонента, то такая твердая фаза будет находиться в равновесии лишь с раствором, содержащим одну только эту компоненту. Если же в этих смешанных кристаллах имеются хотя бы ничтожные следы второй компоненты, то эта компонента будет присутствовать и в растворе, но уже в иной пропорции, чем в смешанных кристаллах.

Если возможны смешанные кристаллы не всякого, а определенного состава, то соответствующая ζ -кривая будет в некоторых своих частях вогнута книзу. К такой кривой можно провести поэтому общую касательную; и построив касательную плоскость к ζ -поверхности, проходящую через эту общую касательную, мы найдем тот раствор, который может быть в равновесии одновременно с двумя типами смешанных кристаллов различного состава.

§ 67. Неопределенность в выражении термодинамического потенциала

Рассмотрим теперь такой вопрос: может ли неопределенность в выражении термодинамического потенциала, ведущая свое начало от неопределенности в выражении для энтропии и свободной энергии, повли-

ять на конечный результат рассуждений, произведенных при помощи этой функции?

В выражение для термодинамического потенциала входит величина $C - TC'$; при постоянной температуре это константа. Придавая этой константе различные числовые значения, мы меняем тем самым длину перпендикуляров, восставленных из точек плоскости xy и изображающих собой значения термодинамического потенциала соответствующих смесей; но это изменение таково, что оно нисколько не повлияет на наши выводы относительно равновесия системы. Чтобы в этом убедиться, достаточно рассмотреть, например, случай, изображенный на рис. 14, и показать при этом, что состав жидкой фазы, могущей находиться в равновесии с твердой фазой A , будет одним и тем же при любом значении этой произвольной постоянной.

При этом мы исходим из того обстоятельства, что если две фазы или два комплекса содержат одинаковые количества обеих компонент, и, следовательно, могут быть обращены друг в друга, то их энергии, а также энтропии и термодинамические потенциалы должны отличаться друг от друга на *вполне определенную величину*, хотя выражения этих величин для каждой фазы и содержат неопределенные постоянные.

Придадим теперь неопределенным постоянным какое-либо числовое значение, построим для этого значения ζ -кривую и проведем касательные из точки A . При других значениях этих постоянных термодинамический потенциал первой компоненты, взятой в чистом виде, получит приращение a_1 , а термодинамический потенциал второй компоненты — a_2 . Следовательно, термодинамический потенциал комплекса, состоящего из $1 - x$ молей первой компоненты и x молей второй компоненты, получит приращение $(1 - x)a_1 + xa_2$. Но согласно только что сказанному, таково же будет и приращение термодинамического потенциала однородной смеси с составом x . Изменение фигуры, состоящей из ζ -кривой и точки A , заключается лишь в том, что каждая ее точка сместится вверх на некоторое расстояние, которое представляет собой линейную функцию x . Касательные, проведенные к ζ -кривой из точки A , участвуют в этом преобразовании плоскости и после него точно так же останутся прямыми, касающимися ζ -кривой. Поэтому каждая точка касания лишь сместится несколько вверх, но ее абсцисса x , определяющая состав смеси, останется прежней.

Для доказательства этого последнего свойства касательных достаточно иметь в виду, что при вышеуказанном преобразовании всякие

три коллинеарные точки остаются коллинеарными, и взять за такие три точки точку A и две бесконечно близкие точки, которые можно считать общими точками ζ -кривой и касательной, проведенной к ней из точки A .

§ 68. Смесь газов в поле силы тяжести

Рассматривая ζ -поверхности, мы ограничивались до сих пор лишь общими соображениями об их форме. Теперь мы разберем эти вопросы несколько подробнее с помощью теории смесей, разработанной ван-дер-Ваальсом. Вместо термодинамического потенциала используем свободную энергию.

Для определения свободной энергии смеси нужно знать ее внутреннюю энергию и энтропию. Попытаемся найти прежде всего энтропию смеси двух идеальных газов. Для этого необходимо знать прежде всего энтропию каждого газа в отдельности. Затем мы смешаем оба газа каким-либо обратимым процессом и определим таким образом разность между энтропией смеси и суммой энтропий обоих газов, взятых по отдельности.

Смешать газы обратимым путем можно с помощью внешних сил. В качестве такой внешней силы выберем, как наиболее удобную, силу тяжести и примем, в согласии с кинетической теорией, что каждый газ заполняет собой весь объем так, как будто бы другой газ совсем отсутствует. Представим себе смесь двух газов, например, водорода и кислорода, занимающую объем в виде вертикального столба. Плотности обоих газов различны, поэтому на разной высоте смесь будет иметь и разный состав.

Зависимость давления от высоты для газа, целиком заполняющего пространство, выводится в аэростатике. При этом исходят из того, что на элемент объема действуют две силы, уравнивающие друг друга: разность давлений сверху и снизу и вес данного элемента объема.

Через ρ_1 и p_1 обозначим плотность и давление первого газа в некоторой точке газового столба; тогда $p_1 = c_1 \rho_1$. Если направить ось z по вертикали вверх, то приращение давления dp_1 , соответствующее приращению высоты dz , равно

$$dp_1 = -\rho_1 g dz,$$

откуда

$$\frac{d\rho_1}{dz} = -\frac{g}{c_1} \rho_1, \quad \rho_1 = \rho_{1(0)} \cdot e^{-\frac{g}{c_1} z}, \quad (74)$$

где $\rho_{1(0)}$ — плотность при $z = 0$. Аналогично, для второго газа:

$$\rho_2 = \rho_{2(0)} \cdot e^{-\frac{g}{c_2} z}.$$

Поскольку c_1 и c_2 отличны друг от друга, градиенты плотности для обоих газов будут также различны.

§ 69. Смешение и разделение двух газов

Вообразим себе три горизонтальных слоя A , B и C нашего газового столба, причем слой B расположен выше A , а A — выше C . Всегда возможно получить любое количество смеси состава A , смешав некоторый объем из слоя C с объемом из слоя B . Обратно, любое количество смеси состава A можно разложить на две смеси с составом B и C .

Это смешивание и разделение двух газов можно осуществить и обратимым путем, укрепив в A , B и C горизонтальные трубы. Тот конец каждой такой трубы, который выходит из газового столба наружу, закрывается поршнем. Будем теперь в слоях B и C вдвигать поршни внутрь, двигая их, скажем, слева направо, а в точке A , наоборот, будем выдвигать поршень наружу, т.е. справа налево. Тогда в B и C некоторые массы газа уйдут из столба, а в A , наоборот, поступит какой-то объем смеси. Мы примем, что в каждой такой трубе содержится некоторая масса смеси того же самого состава, что и горизонтальный слой газового столба, с которым сообщается данная труба.

Пусть $AB = AC = l$; далее, ρ_1, p_1, ρ_2, p_2 характеризуют смесь A , $\rho'_1, p'_1, \rho'_2, p'_2$ — смесь B и $\rho''_1, p''_1, \rho''_2, p''_2$ — смесь C . Положим

$$\rho'_1 = \frac{\rho_1}{k_1} \quad \text{и} \quad \rho'_2 = \frac{\rho_2}{k_2}.$$

Тогда

$$\rho''_1 = k_1 \rho_1; \quad p'_1 = \frac{p_1}{k_1}; \quad p''_1 = k_1 p_1$$

и

$$\rho''_2 = k_2 \rho_2; \quad p'_2 = \frac{p_2}{k_2}; \quad p''_2 = k_2 p_2.$$

Пусть, далее, в единице объема смеси A содержится такое же количество обоих газов, что и в объеме x' смеси B и объеме x'' смеси C , вместе

взятых. Значения x' и x'' определятся тогда из уравнений

$$\rho'_1 x' + \rho''_1 x'' = \rho_1 \quad \text{и} \quad \rho'_2 x' + \rho''_2 x'' = \rho_2.$$

Отсюда следует, что

$$x' = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \quad \text{и} \quad x'' = \frac{1}{k_1 + k_2}.$$

Разделим теперь смесь каким-либо обратимым путем и подсчитаем затраченную работу.

Введем в A единицу объема смеси, а из B и C выведем, соответственно, объемы x' и x'' .

Вся работа, затраченная при этом процессе, равна

$$p_1 + p_2 - (p'_1 + p'_2)x' - (p''_1 + p''_2)x'';$$

подставляя сюда значения x' и x'' , видим, что эта работа равна нулю.

Здесь имеется некоторая тонкость: смеси B и C , на которые распалась смесь A , подняты на различную высоту и приобрели, таким образом, различную потенциальную энергию. Но раз работа равна нулю и температура системы постоянна, то это возможно лишь в том случае, если система отдала или получила некоторое количество теплоты. Зная изменение потенциальной энергии, найдем количество теплоты, сообщенное системе, а отсюда и изменение энтропии.

Приращение потенциальной энергии составит

$$[x'(\rho'_1 + \rho'_2) - x''(\rho''_1 + \rho''_2)]gl,$$

но оно равно количеству теплоты, сообщенному системе, так что приращение энтропии будет равно

$$\frac{1}{T}[x'(\rho'_1 + \rho'_2) - x''(\rho''_1 + \rho''_2)]gl = -\frac{1}{T} \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}(\rho_1 - \rho_2)gl. \quad (75)$$

На такую величину сумма энтропий объема x' смеси B и объема x'' смеси C больше энтропии единицы объема смеси A . Отсюда можно найти объемы y' и y'' смесей B и C , сумма энтропий которых равна энтропии единицы объема смеси A ; для этого доведем объемы x' и x'' смесей B и C обратимым изотермическим путем до объемов y' и y'' и сумму приращений энтропий обеих смесей при этом процессе

приравняем выражению (75), взятому с обратным знаком. Приращение энтропии для смеси B составит

$$\frac{1}{T}x'(p'_1 + p'_2) \log \frac{y'}{x'},$$

а для C —

$$\frac{1}{T}x''(p''_1 + p''_2) \log \frac{y''}{x''},$$

так что

$$x'(p'_1 + p'_2) \log \frac{y'}{x'} + x''(p''_1 + p''_2) \log \frac{y''}{x''} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}(\rho_1 - \rho_2)gl. \quad (76)$$

Подставим в уравнение (76) выражение для давлений через плотности

$$p'_1 + p'_2 = \frac{p_1}{k_1} + \frac{p_2}{k_2} = \frac{c_1 \rho_1}{k_1} + \frac{c_2 \rho_2}{k_2}$$

и

$$p''_1 + p''_2 = c_1 k_1 \rho_1 + c_2 k_2 \rho_2;$$

тогда каждый член уравнения (76) будет содержать множителем ρ_1 или ρ_2 . Но ρ_1 и ρ_2 независимы друг от друга, поэтому коэффициенты при ρ_1 и ρ_2 в правой и левой частях уравнения по отдельности равны друг другу. Заменяя x' и x'' их выражениями, найденными выше, имеем

$$\begin{aligned} c_1 \left(k_2 \log \frac{y'}{x'} + k_1 \log \frac{y''}{x''} \right) &= (k_1 - k_2)gl, \\ c_2 \left(k_1 \log \frac{y'}{x'} + k_2 \log \frac{y''}{x''} \right) &= -(k_1 - k_2)gl; \end{aligned}$$

откуда

$$\log \frac{y'}{x'} = -gl \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2}{(k_1 + k_2)c_1 c_2}, \quad (77)$$

$$\log \frac{y''}{x''} = gl \frac{k_1 c_2 + k_2 c_1}{(k_1 + k_2)c_1 c_2}. \quad (78)$$

Уравнению (76) удовлетворяют, конечно, и другие значения y' и y'' . Но для нас достаточно того, что сумма энтропий объемов y' и y'' смесей B и C , заданных уравнениями (77) и (78), равна энтропии смеси A , из которой эти смеси были получены.

§ 70. Парадокс Гиббса

Зафиксируем точку A , точки же B и C будем раздвигать все дальше и дальше так, чтобы расстояние l стало очень большим. Бесконечно увеличивая l , мы можем подойти сколь угодно близко к полному разделению обоих газов. Действительно, смесь B содержит количество

$$\rho'_1 x' = \frac{k_2 \rho_1}{k_1 + k_2}$$

первого газа и количество

$$\rho'_2 x' = \frac{k_1 \rho_2}{k_1 + k_2}$$

второго газа. Смесь C содержит, соответственно,

$$\frac{k_1 \rho_1}{k_1 + k_2} \quad \text{и} \quad \frac{k_2 \rho_2}{k_1 + k_2}$$

первого и второго газа, так что отношение весов обоих газов равно $\frac{k_2}{k_1}$ для смеси B и $\frac{k_1}{k_2}$ для смеси C . Но

$$k_1 = e^{\frac{g}{c_1} l}, \quad k_2 = e^{\frac{g}{c_2} l},$$

т. е.

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{gl \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} \right)}, \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{gl \left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} \right)}.$$

Итак, при $c_1 > c_2$ получим $k_1 < k_2$ и при $l \rightarrow \infty$ отношение $\frac{k_2}{k_1}$ стремится также к бесконечности, а $\frac{k_1}{k_2}$ к нулю. Переходя к пределу, мы можем сказать, что в B из газового столба удаляется один лишь первый газ, а в C — один лишь второй газ. Это кажется несколько странным. Рассмотрим, например, смесь кислорода с водородом. На большой высоте плотность водорода уменьшается гораздо медленнее, чем плотность кислорода, и на достаточной высоте смесь состоит почти целиком из водорода. Но плотность водорода весьма велика и внизу. И все же в нижней части газового столба концентрация кислорода настолько велика, что по сравнению с кислородом водород присутствует в ничтожном количестве.

Возвращаясь к объемам y' и y'' смесей B и C , сумма энтропий которых равна энтропии единицы объема смеси A , рассмотрим, во что превратятся эти объемы при $l = \infty$. Так как отношение $\frac{k_1}{k_2}$ стремится к нулю, то в пределе, по уравнению (77), мы получим

$$\log \frac{y'}{x'} = -\frac{gl}{c_1},$$

откуда

$$\frac{y'}{x'} = e^{-g\frac{l}{c_1}} = \frac{1}{k_1}; \quad y' = \frac{x'}{k_1} = \frac{k_2}{k_1 + k_2};$$

поэтому $\lim y' = 1$. Аналогично $\lim y'' = 1$. Отсюда заключаем, что *энтропия смеси двух газов равна сумме энтропий обоих газов, если только каждый газ в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь.*

Это — известный парадокс Гиббса. Что именно в нем парадоксально, мы вскоре выясним.

Парадокс Гиббса можно также доказать, представив себе перегородку, проницаемую для первого газа, но непроницаемую для второго. Передвигая эту перегородку вдоль цилиндра, заполненного нашей газовой смесью, мы удалим второй газ. По существу этот метод не очень сильно отличается от того, который применен в тексте. В обоих методах предполагается возможным менять плотность газа с помощью внешних сил.

§ 71. Обобщение теоремы Гиббса на случай трех и более газов

Теорему эту можно обобщить на смеси трех и более газов. Легче всего поступить так: введем для каждого газа соответствующую внешнюю силу, которая собирает весь данный газ вблизи определенной точки пространства, причем эти точки сгущения выберем для разных газов различными. Станем смешивать газы при постоянной температуре и постоянном объеме, без выделения или поглощения теплоты, так, чтобы энергия смеси, ε , равнялась сумме энергий компонент. Тогда доказанная выше теорема будет справедлива и по отношению к свободной энергии.

Нетрудно найти выражение для свободной энергии смеси любого числа газов. Пусть n — число компонент, v — объем смеси, составленной из $m_1, m_2, \dots, m_n$ единиц массы этих компонент, а $R_1, R_2, \dots, R_n$ — газовые константы для единицы массы этих газов. Полная свободная энергия смеси составит тогда, согласно уравнению (50) и теореме Гиббса,

$$\Psi = -m_1 R_1 T \log \frac{v}{m_1} - m_2 R_2 T \log \frac{v}{m_2} - \dots,$$

или

$$\Psi = -T \log v \sum (mR) + T \sum (mR \log m), \quad (79)$$

причем суммирование производится по всем компонентам.

§ 72. Уменьшение свободной энергии при смешении двух газов

Теперь можно вычислить, насколько уменьшится свободная энергия двух газов, если их смешивать при постоянной температуре и при том так, чтобы объем смеси равнялся сумме их первоначальных объемов. Это уменьшение равно, по теореме Гиббса, уменьшению свободной энергии обоих газов при изотермическом расширении каждого газа до объема, занимаемого смесью. Возьмем хотя бы по одному молу каждого газа. Если оба газа находились первоначально под одним и тем же давлением и каждый из них занимал, следовательно, один и тот же объем v , то объем смеси должен равняться $2v$. Таким образом, каждый из газов расширяется от объема v до объема $2v$, и его свободная энергия, согласно равенству (49), уменьшается при этом на $2RT \log 2$. Итак, полное уменьшение свободной энергии системы составит

$$2RT \log 2.$$

Следует подчеркнуть, что эта величина не зависит от природы газа и останется одной и той же, сколь бы мало ни отличались эти газы друг от друга по молекулярному весу. Но этот результат нельзя применять при смешении двух объемов одного и того же газа. В самом деле, если первоначально две такие абсолютно одинаковые массы газа были разделены какой-то перегородкой, а затем перегородка была удалена,

то свободная энергия системы не изменится. Итак, случай двух идентичных газов *нельзя* рассматривать как предельный случай системы из двух различных газов. Нельзя отрицать, что это звучит как парадокс. Отсюда и название парадокса для теоремы Гиббса.

Бесспорно, результат этот удивителен. Мы можем, впрочем, сказать, что теорема Гиббса, приведенная выше, справедлива лишь, когда оба газа хотя бы сколь угодно мало отличны друг от друга, и несправедлива для двух *совершенно* идентичных газов. Мы можем еще прибавить, что в таком ее виде теорема Гиббса никогда еще не приводила к противоречиям при своем применении.

§ 73. Свободная энергия жидкой смеси

Попытаемся определить теперь свободную энергию смеси, уже не представляющей собой идеального газа, например, жидкой смеси. Для этого представим себе, что наша смесь превращена путем изотермического расширения в идеальный газ. Допустим, что при этом расширении смесь остается все время однородной.

Примем далее, что для смесей справедлив закон ван-дер-Ваальса, сформулированный им во II части своего труда «Непрерывность газообразного и жидкого состояний».

Для бинарной смеси, содержащей $1 - x$ молей первого и x молей второго вещества, закон этот имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (80)$$

где константы a и b определяются силами молекулярного притяжения и отталкивания и размерами частиц. Они равны

$$\begin{aligned} a &= (1 - x)^2 a_1 + 2x(1 - x) a_{12} + x^2 a_2, \\ b &= (1 - x)^2 b_1 + 2x(1 - x) b_{12} + x^2 b_2. \end{aligned}$$

Постоянные a_1 , a_2 , a_{12} обусловлены силами взаимодействия между молекулами. a_1 определяется силами притяжения между молекулами первого вещества, a_2 — силами притяжения между молекулами второго вещества. a_{12} обуславливается силами взаимного притяжения между молекулами обоих веществ. Постоянные b_1 и b_2 — постоянные ван-дер-Ваальса для первого и второго вещества, т. е. учетверенный объем всех

молекул, содержащихся в одном поле данного вещества. Постоянная b_{12} получается из b_1 или b_2 заменой диаметра молекулы одного вещества полусуммой диаметров молекул обоих веществ.

Вместо выражения для b употребляется иногда и более простое выражение

$$b' = b_1(1 - x) + b_2x.$$

Учитывая все трудности теории, против этой замены особенно возражать не приходится, хотя первое выражение для b было бы более точным.

Пусть свободная энергия одного моля каждого вещества равна нулю, когда он при некоторой температуре T занимает объем ω . Таким образом, мы придали определенные значения произвольным постоянным в выражении для свободной энергии. Объем возьмем достаточно большим, чтобы иметь возможность считать вещество при таком объеме за идеальный газ. Через V обозначим некоторый весьма большой объем, а через v — объем нашей смеси. Тогда свободная энергия смеси составит

$$\Psi_v = \Psi_V - \int_v^V \frac{\partial \Psi}{\partial v} dv = \Psi_V + \int_v^V p dv,$$

так как, по уравнению (45), $\frac{\partial \Psi}{\partial v} = -p$. Отсюда, по уравнению (80),

$$\Psi_v = \Psi_V + \int_v^V \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = \Psi_V + a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{v} \right) + RT \log \frac{V-b}{v-b}.$$

По теореме Гиббса Ψ_V равна сумме свободных энергий обеих компонент, если каждая из них занимает объем всей смеси V . Свободная энергия $1-x$ молей первого газа в объеме V при нашем выборе произвольных постоянных равна, по уравнению (49),

$$(1-x)RT \log \frac{(1-x)\omega}{V},$$

а свободная энергия x молей второго газа

$$xRT \log \frac{x\omega}{V}.$$

Итак,

$$\Psi_v = RT \left[(1-x) \log \frac{(1-x)\omega}{V} + x \log \frac{x\omega}{V} \right] + a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{v} \right) + RT \log \frac{V-b}{v-b}.$$

Чем больше объем V , тем точнее этот результат. Поэтому будем бесконечно увеличивать V . Тогда

$$\begin{aligned} \Psi_v = -\frac{a}{v} - RT \log(v-b) + RT \log \frac{V-b}{V} + \\ + RT[(1-x) \log(1-x) + x \log x] + RT \log \omega. \end{aligned}$$

Третий член этого выражения равен нулю, а последний член при постоянной температуре представляет собой константу, которую можно опустить. Окончательно,

$$\Psi_v = -\frac{a}{v} - RT \log(v-b) + RT[(1-x) \log(1-x) + x \log x]. \quad (81)$$

Это — формула, всегда применяемая ван-дер-Ваальсом.

Последний член выражения (81) характеризует явления, при которых одна из компонент присутствует в весьма малом количестве (свойства разбавленных растворов, осмотическое давление, упругость паров и т. д.). В этом случае теория блестяще согласуется с опытом и количественно. Первые же два члена неудовлетворительны, поскольку они определяются уравнением состояния [уравнением (80) в данном случае], которого мы не знаем с достаточной точностью; и эти два члена вводят в выражение для Ψ все неточности приближенного уравнения состояния, которым мы пользуемся.

§ 74. Общее выражение для свободной энергии смеси

В связи с только что сделанным замечанием встает вопрос, будет ли третий член присутствовать в выражении для Ψ_v , если нам известно не приближенное, а точное уравнение состояния. Для ответа на этот вопрос выведем опять выражение для Ψ_v , не делая на этот раз никаких предположений о виде уравнения состояния. Как и прежде,

$$\Psi_v = \Psi_V + \int_v^V p dv.$$

Положим

$$p = \frac{RT}{v} + p',$$

т. е. p' — избыток давления смеси над давлением одного моля идеального газа. Тогда

$$\Psi_v = \Psi_V + RT \log \frac{V}{v} + \int_v^V p' dv.$$

Подставляя сюда найденное выше выражение для Ψ_V , находим

$$\Psi_v = RT(1-x) \log \frac{(1-x)\omega}{V} + RTx \log \frac{x\omega}{V} + RT \log \frac{V}{v} + \int_v^V p' dv.$$

Как и прежде, V увеличиваем бесконечно, а постоянную $RT \log \omega$ опускаем:

$$\Psi_v = \int_v^\infty p' dv - RT \log v + RT[(1-x) \log(1-x) + x \log x]. \quad (82)$$

При весьма больших объемах p' — весьма малая величина, ибо вещество ведет себя тогда почти аналогично идеальному газу. Можно поэтому допустить, что при больших v интеграл $\int_v^\infty p' dv$ есть не только конечная, но и достаточно малая величина.

Итак, мы видим, что последний член в выражении (82) имеет тот же самый вид, что и в выражении (81), найденном прежде для Ψ_v .

Подобным же образом найдем Ψ_v для смеси трех и большего числа компонент. Если смесь содержит соответственно x , y и $1-x-y$ молей каждой из трех компонент, то последний член примет вид

$$RT[x \log x + y \log y + (1-x-y) \log(1-x-y)].$$

Этот последний член появится и в выражении для термодинамического потенциала, которым химики часто пользуются вместо свободной энергии.

§ 75. Случай, когда одна из компонент присутствует в весьма малом количестве

В дальнейшем мы убедимся, сколь важную роль играет последний член выражений (81) и (82), если одна из компонент присутствует в весьма малом количестве. Пока же мы лишь заметим, что при $x = 0$ и $x = 1$ свободная энергия остается конечной (ибо при $x \rightarrow 0$ также и $(x \log x) \rightarrow 0$), но ее производная $\frac{\partial \Psi_v}{\partial x}$ бесконечна. Действительно, по уравнению (81),

$$\frac{\partial \Psi_v}{\partial x} = -\frac{1}{v} \frac{da}{dx} + \frac{RT}{v-b} \frac{db}{dx} + RT \log \frac{x}{1-x},$$

последний член при $x \rightarrow 0$ стремится к $-\infty$, а при $x \rightarrow 1$ к $+\infty$.

Это положение справедливо и для термодинамического потенциала смеси, ибо в его выражение также входит член, аналогичный последнему члену в формуле (81). Значит, при построении ζ -кривой для бинарной смеси мы с полным на то основанием изображаем ζ -кривую касающейся в своих крайних точках ($x = 0$ и $x = 1$) вертикальных прямых.

§ 76. Равновесие двух фаз, каждая из которых состоит из двух компонент

Применим полученные результаты к нескольким частным случаям. Представим себе две фазы, соприкасающиеся друг с другом. Каждая фаза состоит из одних и тех же двух компонент, но в разных фазах отношение количеств обеих компонент различно. Пусть объем всей системы и ее температура постоянны; тогда условием равновесия будет минимум ее свободной энергии.

Как и прежде, наша единица массы — один моль фазы — содержит $1 - x$ молей первого вещества и x молей второго. Состояние одного моля данной фазы полностью определяется его объемом v и значением x , характеризующим состав фазы. Для первой фазы мы будем писать x и v , а для второй x' и v' . Количество той и другой фазы будем, как и прежде, выражать в молях и обозначать через n и n' . N — число молекул в одном моле, так что общее число молекул второй компоненты равно $N(nx + n'x')$, а общее число молекул обеих компонент $N(n + n')$.

Через Ψ обозначим свободную энергию одного моля первой фазы, а через Ψ' — ту же величину для второй фазы. Полная свободная энергия системы равна тогда

$$n\Psi + n'\Psi'.$$

Для отыскания минимума свободной энергии систему надо подвергнуть бесконечно малому изменению состояния. В системе возможны такие изменения:

1. Перемещение границы раздела между фазами, сопровождающееся увеличением объема одной фазы за счет уменьшения объема другой.
2. Переход малого количества какой-либо компоненты из одной фазы в другую при неизменном положении границы раздела между обеими фазами.

Условием равновесия служит равенство нулю приращения свободной энергии системы при всех этих изменениях и каких-либо их комбинациях. Итак,

$$\Psi \delta n + n \delta \Psi + \Psi' \delta n' + n' \delta \Psi' = 0,$$

т. е.

$$\Psi \delta n + n \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \delta x + \frac{\partial \Psi}{\partial v} \delta v \right) + \Psi' \delta n' + n' \left(\frac{\partial \Psi'}{\partial x'} \delta x' + \frac{\partial \Psi'}{\partial v'} \delta v' \right) = 0. \quad (83)$$

Некоторые вариации в уравнении (83) зависимы между собой, поэтому нельзя просто приравнять нулю коэффициенты при вариациях. Дополнительным условием будет постоянство общего количества каждой компоненты во всей системе, т. е. должны оставаться постоянными как количество одной из компонент, так и общее количество обеих компонент, т. е.

$$N(n + n') = \text{const} \quad \text{и} \quad N(nx + n'x') = \text{const}$$

или

$$\delta n + \delta n' = 0; \quad x \delta n + x' \delta n' + n \delta x + n' \delta x' = 0.$$

Объем всей системы также постоянен, т. е.

$$v \delta n + v' \delta n' + n \delta v + n' \delta v' = 0.$$

Уравнение (83) должно выполняться при наличии этих трех условий. Три из вариаций, скажем, $\delta x'$, $\delta v'$, $\delta n'$, можно исключить, а в полученном уравнении приравнять нулю коэффициенты при остальных трех вариациях, что дает после нескольких несложных преобразований

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi'}{\partial x'}, \quad (84)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial v} = \frac{\partial \Psi'}{\partial v'}, \quad \text{т. е.} \quad p = p', \quad (85)$$

и

$$\Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - v \frac{\partial \Psi}{\partial v} = \Psi' - x' \frac{\partial \Psi'}{\partial x'} - v' \frac{\partial \Psi'}{\partial v'}. \quad (86)$$

Мы получили три соотношения между четырьмя переменными x , v , x' и v' , поэтому лишь одну из переменных мы можем выбрать произвольно, чего и следовало ожидать.

Удобнее всего разобраться в этих соотношениях с помощью Ψ -поверхностей ван-дер-Ваальса. Мы в дальнейшем так и поступим.

§ 77. Смесь под действием внешних сил

Рассмотрим однофазную смесь двух компонент (такую же, как в § 74) под действием внешних сил. Мы ограничимся случаем силы тяжести. На любой высоте z состояние системы определяется x и v , составом и объемом одного моля смеси; v — объем одного моля — определяет и плотность в данной точке смеси. Ось z направим вертикально вверх. В каждой точке плоскости, перпендикулярной к оси z , состояние смеси одно и то же. Общий объем всей системы пусть останется неизменным. При таких условиях смесь расположится так, что свободная энергия всей системы будет минимальной. Свободная энергия равна сумме выражения (82) и потенциальной энергии газа в поле силы тяжести.

Представим себе вертикальный столб смеси с поперечным сечением, равным единице. Элемент объема высоты dz содержит $\frac{dz}{v}$ молей смеси, т. е. $(1-x)\frac{dz}{v}$ молей, или $M_1(1-x)\frac{dz}{v}$ грамм, первой компоненты и $x\frac{dz}{v}$ молей, или $M_2x\frac{dz}{v}$ грамм, второй компоненты. Следовательно,

потенциальная энергия этого элемента объема в поле силы тяжести составит

$$\left[M_1(1-x) \frac{dz}{v} + M_2 x \frac{dz}{v} \right] gz,$$

так что условием равновесия служит минимум свободной энергии, определяемой выражением

$$\Psi' = \int \frac{\Psi}{v} dz + M_1 \int (1-x)gz \frac{dz}{v} + M_2 \int xgz \frac{dz}{v}, \quad (87)$$

где значение Ψ дается формулой (82).

x и v здесь — функции z . Их вариации удовлетворяют условиям, вытекающим из постоянства массы каждой компоненты. Во всей системе условия эти таковы:

$$\delta \int M_1(1-x) \frac{dz}{v} = 0, \quad (88)$$

что мы обозначим так:

$$\delta\chi = 0,$$

и

$$\delta \int M_2 x \frac{dz}{v} = 0, \quad (89)$$

что мы обозначим так:

$$\delta\Phi = 0.$$

§ 78. Вывод уравнений равновесия

Зависимые вариации можно исключить тем же способом, что и в предшествовавших случаях. Именно, умножим равенства (88) и (89) на постоянные множители μ_1 и μ_2 и прибавим их к уравнению

$$\delta\Psi' = 0, \quad (90)$$

записанному в развернутом виде; при этом значение Ψ' дается формулой (87). Тогда производные по x и по v от $\Psi' + \mu_1\chi + \mu_2\Phi$, т. е. интеграла

$$\int [\Psi + M_1(1-x)(gz + \mu_1) + M_2x(gz + \mu_2)] \frac{dz}{v}, \quad (91)$$

должны равняться нулю при всяком z .

Дифференцирование состоит здесь в следующем: мы считаем x и v в окрестности данного z переменными, а при всяком другом z — постоянными. Тогда знак интеграла можно опустить, и условия равновесия запишутся в виде

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \Psi}{\partial v} - \frac{1}{v^2} [\Psi + M_1(1-x)(gz + \mu_1) + M_2(gz + \mu_2)] = 0 \quad (92)$$

и

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} - M_1(gz + \mu_1) + M_2x(gz + \mu_2) = 0, \quad (93)$$

где μ_1 и μ_2 — некоторые постоянные.

Разрешая уравнения (92) и (93) относительно μ_1 и μ_2 , находим окончательно условия равновесия в виде равенства двух функций от x , v , z некоторым постоянным, скажем, $F_1(x, y, z) = \mu_1$ и $F_2(x, y, z) = \mu_2$.

Зная x и v на некоторой высоте z , можно определить значения μ_1 и μ_2 . Если x очень мало, то в выражении для производной $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ (см. § 75) главную роль играет член, содержащий $\log x$, так что $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ сводится к одному члену $RT \log x$. Уравнение (93) примет тогда следующий вид:

$$RT \log x = (M_1 - M_2)gz + M_1\mu_1 - M_2\mu_2$$

или

$$RT \log x = (M_1 - M_2)gz + C.$$

Окончательно,

$$x = x_0 e^{\frac{M_1 - M_2}{RT} gz}, \quad (94)$$

где $x_0 = e^{\frac{C}{RT}}$. Значение x будет с высотой или увеличиваться или уменьшаться, смотря по знаку разности $M_1 - M_2$. Так, в разбавленном водном растворе соли (первая компонента) с большим, чем у воды молекулярным весом, концентрация с высотой понижается, ибо $M_1 - M_2$ отрицательно. Для соли с меньшим молекулярным весом, чем у растворителя, концентрация раствора с высотой растёт. При $M_1 = M_2$ концентрация раствора одна и та же на любой высоте.

§ 79. Второй пример системы под действием внешних сил

Разберем еще один случай смеси под действием внешних сил, приближающийся уже к случаю осмотического давления.

Представим себе раствор под действием консервативной внешней силы, перемещающей в некотором направлении частицы растворенного вещества. И растворитель, и растворенное вещество оба будут обладать в поле этой силы некоторой потенциальной энергией; эту энергию для одного моля растворителя обозначим через P_1 , а для одного моля растворенного вещества — через P_2 . Допустим, для простоты, что P_1 и P_2 зависят только от одной из координат, z , и рассмотрим столб раствора, ось которого совпадает с осью z , а поперечное сечение равно 1 см^2 . Случай этот во многом походит на предыдущий. Выделим мысленно некоторый слой высоты dz . Сохранив за x и v их прежний смысл, найдем, что этот слой содержит $(1-x)\frac{dz}{v}$ молей первого и $x\frac{dz}{v}$ молей второго вещества. Пусть Ψ — свободная энергия одного моля смеси (потенциальную энергию мы в Ψ не включаем); тогда условием равновесия, в силу необходимости, чтобы свободная энергия всей системы была минимальной, служит уравнение

$$\delta \int \frac{\Psi + (1-x)P_1 + xP_2}{v} dz = 0. \quad (95)$$

Как и прежде, сюда надо еще добавить два дополнительных условия

$$\delta \int \frac{1-x}{v} dz = 0 \quad (96)$$

и

$$\delta \int \frac{x}{v} dz = 0. \quad (97)$$

Все выкладки проводятся так же, как и прежде. Умножаем равенства (96) и (97) на μ_1 и μ_2 и складываем с уравнением (95). Приравняв нулю в полученном уравнении коэффициенты при всех вариациях, находим условия равновесия

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\Psi + (1-x)(P_1 + \mu_1) + x(P_2 + \mu_2)}{v} = 0 \quad (98)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{\Psi + (1-x)(P_1 + \mu_1) + x(P_2 + \mu_2)}{v} = 0. \quad (99)$$

Эти два уравнения полностью решают проблему. μ_1 и μ_2 суть опять некоторые константы. Решая уравнения (98) и (99), находим две функции от x , v и z , равные, соответственно, μ_1 и μ_2 и сохраняющие, таким образом, постоянное значение. Постоянные μ_1 и μ_2 определяются из условий задачи. Из уравнения (98) следует, что

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} - (P_1 + \mu_1) + (P_2 + \mu_2) = 0, \quad (100)$$

а из уравнения (99), что

$$\Psi - v \frac{\partial \Psi}{\partial v} + (1-x)(P_1 + \mu_1) + x(P_2 + \mu_2) = 0. \quad (101)$$

Применяя уравнение (101) к двум точкам, находящимся на расстоянии dz друг от друга, получим

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} dx + v dp - dx(P_1 + \mu_1) + (1-x)dP_1 + dx(P_2 + \mu_2) + x dP_2 = 0,$$

где $\frac{\partial \Psi}{\partial v}$ заменена на $-p$. Коэффициент при dx в этом уравнении равен нулю согласно равенству (100), поэтому

$$v dp + (1-x)dP_1 + x dP_2 = 0$$

или

$$dp + \frac{1-x}{v} \frac{dP_1}{dz} dz + \frac{x}{v} \frac{dP_2}{dz} dz = 0. \quad (102)$$

Полученное уравнение показывает, что приращение давления при переходе от z к $z + dz$ равняется, как того и следовало ожидать, внешней силе, действующей на слой, заключенный между z и $z + dz$.

Для сильно разбавленного раствора $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ можно приближенно заменить через $RT \log x$ (см. § 78), и уравнение (100) принимает вид

$$RT \log x - (P_1 + \mu_1) + (P_2 + \mu_2) = 0 \quad (103)$$

или

$$x = Ce^{\frac{P_1 - P_2}{RT}},$$

где

$$C = e^{\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}}.$$

Из этой формулы видно, что распределение растворенного вещества вдоль взятого столба раствора определяется не только внешними силами, действующими на само это вещество, но также и силами, действующими на растворитель. Если на растворитель не действуют никакие силы, то концентрация раствора больше всего там, где потенциальная энергия растворенного вещества минимальна. Наоборот, если силы действуют только на растворитель, то концентрация раствора будет тем меньше, чем меньше потенциальная энергия растворителя в этой части раствора.

§ 80. Осмотическое давление. Закон вант-Гоффа

Представим себе сосуд, в нижнюю часть которого налит водный раствор некоторого вещества, а в верхнюю — чистая вода. Слой чистой воды отделен от раствора полупроницаемой перегородкой, проницаемой только для растворителя. Растворенное вещество будет поэтому всегда оставаться в нижнем слое. Такой же результат можно получить, действуя на растворенное вещество выбранными соответствующим образом силами. Пусть эти силы действуют лишь на горизонтальный слой весьма малой толщины. Чем больше действующие силы, тем меньше отношение концентраций сверху и снизу этого слоя. В пределе дело будет обстоять точно так же, как и в случае полупроницаемой перегородки. Внешние силы действуют здесь только на растворенное вещество, поэтому $P_1 = 0$, и уравнение (103) принимает вид

$$RT \log x = -P_2 + \mu_1 - \mu_2,$$

откуда

$$dP_2 = -\frac{RT}{x} dx.$$

Уравнение (102) гласит теперь

$$\begin{aligned} v dp + x dP_2 &= 0, \\ v dp &= -x dP_2 = RT dx, \end{aligned}$$

т. е.

$$dp = \frac{RT}{v} dx.$$

Мы вывели соотношение между приращениями давления и концентрации; v здесь переменна, но для сильно разбавленных растворов изменением v можно пренебречь. Интегрируя, имеем

$$p_1 - p_2 = \frac{RT}{v} x, \quad (104)$$

где x — концентрация снизу от рассматриваемого тонкого слоя. Уравнение (104) называется *законом осмотического давления вант-Гоффа*. $\frac{RT}{v}x$ — давление, которое производило бы растворенное вещество в газобразном состоянии и в объеме, равном объему раствора.

§ 81. Другой вывод закона вант-Гоффа

Вывод, приведенный выше, несколько искусственен. Поэтому исследуем этот случай еще раз, но уже обычным способом с помощью полупроницаемой перегородки. Правда, мы не знаем механизма действия такого рода перегородок, но для рассмотрения вопроса с термодинамической точки зрения этого вовсе и не надо знать.

Итак, исследуем равновесие между двумя фазами, разделенными полупроницаемой перегородкой.

Первая фаза состоит из чистого растворителя W , а вторая — из раствора некоторого количества вещества C в W . Перегородка пропускает W , но не пропускает C . Допустим, далее, что как перегородка, так и стенки сосуда с раствором неподвижны, так что работы никакой не производится и условием равновесия служит минимум свободной энергии.

Единственным возможным изменением будет тогда переход сквозь перегородку некоторого количества растворителя из одной фазы в другую.

Пусть первая фаза содержит n' молей W , а вторая $n(1-x)$ молей W и nx молей C . Пусть v' и Ψ' — объем и свободная энергия моля первой фазы, а v и Ψ — те же величины для второй фазы.

Минимума должна достигнуть тогда величина

$$n\Psi + n'\Psi',$$

причем объем каждой фазы, общее количество обоих веществ, т. е. nv , $n'v'$, $n + n'$ и nx должны быть постоянны. Итак,

$$\begin{aligned} n\delta v + v\delta n &= 0, & n'\delta v' + v'\delta n' &= 0, \\ \delta n + \delta n' &= 0, & n\delta x + x\delta n &= 0, \end{aligned}$$

поэтому

$$\delta v = -\frac{v}{n}\delta n, \quad \delta v' = -\frac{v'}{n'}\delta n', \quad \delta n' = -\delta n, \quad \delta x = -\frac{x}{n}\delta n. \quad (105)$$

Условием равновесия служит равенство

$$n\delta\Psi + \Psi\delta n + n'\delta\Psi' + \Psi'\delta n' = 0,$$

т. е.

$$n\left(\frac{\partial\Psi}{\partial v}\delta v + \frac{\partial\Psi}{\partial x}\delta x\right) + \Psi\delta n + n'\frac{\partial\Psi'}{\partial v'}\delta v' + \Psi'\delta n' = 0.$$

Преобразуя это равенство, согласно равенствам (105), найдем

$$\Psi - x\frac{\partial\Psi}{\partial x} - v\frac{\partial\Psi}{\partial v} = \Psi' - v'\frac{\partial\Psi'}{\partial v'}.$$

По уравнению (82) свободная энергия раствора равна

$$\Psi \int_v^\infty p' dv - RT \log v + RT [x \log x + (1-x) \log(1-x)].$$

Переменная x входит здесь не только в последний, но и в первый член.

Мы допустим, однако, что x мало, и что поэтому $\int_v^\infty p' dv$ можно разложить в ряд по возрастающим степеням x (иными словами, что p' и его

производные по x в точке $x = 0$ конечны). Пренебрегая тогда второй и более высокими степенями x , находим, что

$$\int_v^{\infty} p' dv = \omega + kx.$$

Отсюда

$$\Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \omega - RT \log v + RT \log(1 - x),$$

или

$$\Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \Psi_0 + RT \log(1 - x),$$

где Ψ_0 — значение Ψ для объема при $x = 0$. Условие равновесия примет теперь вид

$$\Psi_0 + RT \log(1 - x) - v \frac{\partial \Psi}{\partial v} = \Psi' - v' \frac{\partial \Psi'}{\partial v'}.$$

Ψ_0 — свободная энергия одного моля растворителя в объеме v , а Ψ' его свободная энергия в объеме v' . Но v и v' мало отличаются друг от друга, ибо x мы считаем весьма малой величиной, поэтому

$$\Psi_0 = \Psi' + (v - v') \frac{\partial \Psi'}{\partial v'},$$

и уравнение равновесия принимает вид

$$v \left(\frac{\partial \Psi'}{\partial v'} - \frac{\partial \Psi}{\partial v} \right) + RT \log(1 - x) = 0.$$

Окончательно, согласно уравнению (45) и благодаря малости x ,

$$p - p' = RT \frac{x}{v}. \quad (106)$$

Мы снова вывели закон осмотического давления. Этот результат не зависит от вида $\int p' dv$ в каждой частной задаче.

§ 82. Общие условия равновесия многофазных систем

Исследуем теперь равновесие системы из n компонент и k фаз, соприкасающихся друг с другом. *Фаза* есть любая однородная часть рассматриваемой системы, составленная, вообще говоря, из n компонент. Под компонентами мы понимаем n независимых между собой веществ, выбранных так, что из них можно составить все фазы. Выбирать компоненты следует, однако, так, чтобы, во-первых, n имело наименьшее возможное значение, а во-вторых, не могло быть и речи о расщеплении «компонент» на составные части.

Массу ν -той компоненты в k -той фазе обозначим через $m_{\nu}^{(k)}$. Говоря, однако, о произвольной фазе или произвольной компоненте, мы будем опускать соответствующий индекс.

Применим сначала метод свободной энергии. Найдем минимум суммы

$$\Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots + \Psi^{(k)},$$

считая объем всей системы

$$V = v^{(1)} + v^{(2)} + \dots + v^{(k)}$$

постоянным. Каждое из Ψ представляет собой при данной температуре функцию соответствующих v и $m_1, m_2, \dots, m_n$.

Достаточно рассмотреть лишь некоторые частные случаи бесконечно малого изменения состояния. Прежде всего объем одной фазы может получить бесконечно малое приращение за счет такого же уменьшения объема другой какой-либо фазы, при этом все m постоянны. Если меняются, например, только $v^{(1)}$ и $v^{(2)}$, так что

$$\delta v^{(2)} = -\delta v^{(1)},$$

то условие

$$\frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial v^{(1)}} \delta v^{(1)} + \frac{\partial \Psi^{(2)}}{\partial v^{(2)}} \delta v^{(2)} = 0$$

приводит к уравнению

$$\frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial v^{(1)}} = \frac{\partial \Psi^{(2)}}{\partial v^{(2)}} \quad (107)$$

или

$$p^{(1)} = p^{(2)}.$$

Мы вновь нашли, таким образом, что давление имеет во всех фазах одну и ту же величину p — результат уже известный.

Затем представим себе, что некоторое бесконечно малое количество какой-либо компоненты переходит из одной фазы в другую при постоянстве объемов всех фаз v . Если, например, некоторое бесконечно малое количество ω первой компоненты перейдет из первой фазы во вторую, то $\Psi^{(1)}$ получит приращение $-\frac{\partial\Psi^{(1)}}{\partial m_1^{(1)}}\omega$, а $\Psi^{(2)}$ — приращение $\frac{\partial\Psi^{(2)}}{\partial m_1^{(2)}}\omega$. Условие $\sum \delta\Psi^{(k)} = 0$ приводит тогда к уравнению

$$\frac{\partial\Psi^{(1)}}{\partial m_1^{(1)}} = \frac{\partial\Psi^{(2)}}{\partial m_1^{(2)}}. \quad (108)$$

Это уравнение можно считать условием равновесия между первыми двумя фазами по отношению к первой компоненте.

Аналогичные уравнения получатся и для всякой другой пары фаз по отношению к любой содержащейся в них компоненте, и легко видеть, что таким путем мы получим все условия равновесия.

§ 83. Равновесие трех фаз

Полученные результаты приводят к важным следствиям. Составим уравнения равновесия для первой компоненты в первой и третьей и во второй и третьей фазах:

$$\frac{\partial\Psi^{(1)}}{\partial m_1^{(1)}} = \frac{\partial\Psi^{(3)}}{\partial m_1^{(3)}}, \quad \frac{\partial\Psi^{(2)}}{\partial m_1^{(2)}} = \frac{\partial\Psi^{(3)}}{\partial m_1^{(3)}}.$$

Из этих двух уравнений следует уравнение (108). Пусть теперь одна какая-либо компонента содержится в трех фазах. Если первая и вторая фазы находятся в равновесии относительно этой компоненты с третьей фазой, то первая фаза будет находиться в равновесии и со второй. Это положение можно доказать и по-иному. Так как первая и вторая фазы находятся друг с другом в равновесии, то при переходе бесконечно малого количества данной компоненты из первой фазы во вторую свободная энергия системы не изменится. Но этот переход можно себе представить состоящим из двух этапов. Сначала рассматриваемое количество вещества переходит из первой фазы в третью, а потом из

третьей фазы во вторую. Поскольку свободная энергия не меняется ни на одном из этих этапов, то она не меняется и во всем процессе.

Простой пример подобного рода — тела, которые могут выделять водяной пар. Две фазы: соль, содержащая воду, и насыщенный раствор этой соли, если они находятся в равновесии друг с другом, будут в равновесии и с третьей газообразной фазой, состоящей из тех же двух компонент.

§ 84. Вывод условий равновесия с помощью термодинамического потенциала

При исследовании вопроса о равновесии методом термодинамического потенциала нужно предположить, что давление p во всех частях системы одинаково, а затем рассмотреть ζ для каждой фазы, как функцию p , T и $m_1, m_2, \dots$ — масс каждой из компонент в этой фазе. Представив себе, что некоторое бесконечно малое количество каждой компоненты перешло из одной фазы в другую при постоянных p и T , мы найдем уравнения равновесия такого же вида, что и уравнения (108). Так, например, равновесие между первой и второй фазами по отношению к первой компоненте выразится уравнением

$$\frac{\partial \zeta^{(1)}}{\partial m_1^{(1)}} = \frac{\partial \zeta^{(2)}}{\partial m_1^{(2)}}. \quad (109)$$

Легко убедиться, что это уравнение равносильно уравнению (108). Действительно, свободная энергия каждой фазы Ψ есть функция v , T , $m_1, m_2, \dots$, и частная производная от Ψ по одному из m в уравнении (108) берется не только при постоянстве всех остальных m и температуры, но и при постоянном объеме. Записать это можно так:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial m} \right)_v. \quad (110)$$

С другой стороны, мы имеем в уравнении (109) частные производные при постоянном давлении

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial m} \right)_p. \quad (111)$$

В выражении для Ψ возьмем вместо v за независимую переменную давление p и составим производную $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right)_p$, которая связана с производной (110) соотношением

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right)_p = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right)_v + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial v}\right)_m \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_p,$$

где частная производная $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial v}\right)_m$ берется при постоянстве всех m , так что она равна $-p$ и

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right)_p = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right)_v - p \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_p.$$

Но $\zeta = \Psi + pv$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial m}\right)_p = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_p.$$

Отсюда вытекает равенство производных (110) и (111). Итак, мы убедились, что величины, фигурирующие в уравнениях равновесия (108) и (109), равны между собой.

§ 85. Число независимых условий равновесия

Определим теперь число взаимно независимых условий равновесия и посмотрим, какой результат можно отсюда извлечь. При заданном T свободная энергия каждой фазы — однородная функция первого порядка от величины $v, m_1, m_2, \dots$. Если T и p постоянны, то термодинамический потенциал представляет собой также однородную функцию первого измерения от величин $m_1, m_2, \dots$. В самом деле, если нам задана некоторая фаза, то мы можем себе представить другую фазу с теми же p и T , но $v, m_1, m_2, \dots$, Ψ и ζ второй фазы в n раз больше тех же величин для первой фазы. Поэтому все производные типа $\frac{\partial \Psi}{\partial v}, \frac{\partial \Psi}{\partial m}$ суть функции отношений

$$\frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \dots, \quad (112)$$

т. е. функции плотностей компонент в каждой фазе. Точно так же все производные $\frac{\partial \zeta}{\partial m}$ зависят от отношений

$$\frac{m_2}{m_1}, \frac{m_3}{m_1}, \dots \quad (113)$$

Нужно иметь в виду, что некоторые компоненты присутствуют не во всех фазах и что есть такие фазы, в которых не может присутствовать та или иная компонента. Наличие подобного рода фаз, очевидно, уменьшит число условий равновесия типа уравнений (108) и (109).

Разберем общий случай, когда первая компонента присутствует в k_1 фазах, вторая — в k_2 фазах и т. д. Для равновесия по отношению к первой компоненте мы получим $k_1 - 1$ взаимно независимых уравнений типа (108), для равновесия по отношению ко второй компоненте $k_2 - 1$ уравнений и т. д. Но у нас уже есть $k - 1$ взаимно независимых уравнений типа (107), так что всего будет

$$\begin{aligned} a &= (k - 1) + (k_1 - 1) + (k_2 - 1) + \dots + (k_n - 1) = \\ &= k + k_1 + k_2 + \dots + k_n - (n + 1) \end{aligned}$$

уравнений между производными от Ψ по v и по m .

Если первая фаза содержит $n^{(1)}$ компонент, вторая $n^{(2)}$ и т. д., то число отношений (112) — плотностей отдельных компонент в каждой фазе — равно

$$b = n^{(1)} + n^{(2)} + \dots + n^{(k)}$$

или

$$b = k_1 + k_2 + \dots + k_n.$$

Итак, если $k = n + 1$, т. е. число фаз на единицу больше числа компонент, то уравнений столько же, сколько неизвестных. Задание температуры полностью определяет тогда все плотности любой из компонент в каждой фазе, а следовательно, и давление, зависящее от этих плотностей. Температуру мы можем задать по желанию. Меняя ее, получим равновесие при другом давлении и с другим составом фаз, соответствующими новой температуре. При $k = n + 2$ имеем $a = b + 1$, удовлетворить всем уравнениям при любой температуре нельзя; $n + 2$ фазы находятся в равновесии только при определенном значении температуры, которое мы находим, как и плотности (112), из уравнений равновесия.

Для системы вода-пар или вода-лед $n = 1$, $k = 2$. Для системы, состоящей из соли, содержащей воду, ее водного раствора и водяного пара, $n = 2$, $k = 3$. В этом случае равновесие возможно при различных температурах, но лишь при вполне определенном давлении. С другой стороны, существование воды, льда и водяного пара или же двух твердых гидратов какой-либо соли, ее водного раствора и водяного пара возможно лишь при некоторой определенной температуре.

Те же выводы можно получить, пользуясь и термодинамическим потенциалом. Тогда число уравнений типа (109) будет

$$a' = k_1 + k_2 + \dots + k_n - n,$$

и эти уравнения, кроме p и T , содержат еще отношения (113), из них

$$b' = n^{(1)} - 1 + n^{(2)} - 1 + \dots + n^{(k)} - 1 = k_1 + k_2 + \dots + k_n - k$$

отношений, взаимно независимых. Если $k = n + 1$, а потому $a' = b' + 1$, то при заданной температуре все эти отношения можно определить из уравнений равновесия. Если же число фаз на два больше числа компонент, так что $a' = b' + 2$, то определится также и температура.

n веществ, распределенных между числом фаз, меньшим $n + 1$, могут давать при заданной температуре множество различных состояний равновесия, отличающихся друг от друга давлением, плотностью и составом ряда фаз. Но если известны p , T и масса каждой компоненты во всей системе, то состояние равновесия системы полностью определено и в этом случае. Ибо условия последнего типа дают еще n уравнений между величинами m . Всего уравнений будет

$$a' + n = k_1 + k_2 + \dots + k_n,$$

т. е. столько же, сколько и неизвестных величин m , число которых есть

$$n^{(1)} + n^{(2)} + \dots + n^{(k)}.$$

Пусть число фаз в системе меньше, чем $n + 1$. Если при заданной температуре известны объем системы и количество каждой компоненты, то состояние равновесия системы полностью определится. Это положение доказывается аналогично предыдущему.

и выражение (117) можно переписать в виде

$$\bar{\alpha}\omega\left(\bar{\zeta} - c\frac{\partial\bar{\zeta}}{\partial c}\right).$$

Так как

$$\zeta = \Psi + pv,$$

то ясно, что доказанное в § 74 для Ψ справедливо и для ζ ; переменная x — в данном случае c — встречается явно лишь в члене

$$RT[c \log c + (1 - c) \log(1 - c)].$$

c по условию весьма мало, поэтому

$$\bar{\zeta} = \bar{\zeta}_0 + \alpha c + \beta c^2 + \dots + RT[c \log c + (1 - c) \log(1 - c)],$$

где $\bar{\zeta}_0$ — значение $\bar{\zeta}$ при $c = 0$. Итак,

$$\bar{\zeta} - c\frac{\partial\bar{\zeta}}{\partial c} = \bar{\zeta}_0 + RT \log(1 - c) = \bar{\zeta}_0 - RTc,$$

и, окончательно, выражение (117) запишется в виде

$$\bar{\alpha}\omega(\bar{\zeta}_0 - RTc). \quad (118)$$

Составив подобные выражения для каждой фазы и приравняв нулю вариацию термодинамического потенциала всей системы, мы находим

$$\sum \bar{\alpha}\bar{\zeta}_0 - RT \sum \bar{\alpha}c = 0. \quad (119)$$

§ 87. Общее соотношение между двумя состояниями равновесия

Полученное уравнение, в котором сумма берется по всем $n + 1$ фазам, нужно теперь сопоставить с уравнением (115):

$$\sum \alpha\zeta = 0.$$

Вычтем с этой целью уравнение (115) из уравнения (119). Бесконечно малое приращение какой-либо величины при переходе из первого

состояния равновесия во второе обозначим, как и в случае p и T , через δ . Так, δm означает разность $\bar{m} - m$ двух соответствующих значений m , $\delta\alpha$ — разность $\bar{\alpha} - \alpha$, и, наконец, $\delta\zeta$ обозначает разность $\bar{\zeta}_0 - \bar{\zeta}$. Коэффициент $\bar{\alpha}$ во втором члене уравнения (119) можно заменить соответствующим α , ибо c — бесконечно малая величина. Итак,

$$\delta \sum \alpha \zeta - RT \sum \alpha c = 0$$

или

$$\sum \alpha \delta \zeta + \sum \zeta \delta \alpha - RT \sum \alpha c = 0. \quad (120)$$

Далее,

$$\delta \zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} \delta m_1 + \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} \delta m_2 + \dots + \frac{\partial \zeta}{\partial m_n} \delta m_n + \frac{\partial \zeta}{\partial T} \delta T + \frac{\partial \zeta}{\partial p} \delta p,$$

где значения $\frac{\partial \zeta}{\partial m}$ соответствуют первому состоянию равновесия. Подставим это выражение для $\delta \zeta$ в уравнение (120). Учтем при этом, что, во-первых, $-\frac{\partial \zeta}{\partial T}$ и $\frac{\partial \zeta}{\partial p}$ представляют собой энтропию и объем каждой фазы, m — масса каждой из компонент A , так что производная $\frac{\partial \zeta}{\partial m}$ принимает, согласно § 84, одно и то же значение для всех фаз. Далее, для каждой компоненты, на основании уравнений (114) и (116), справедливо равенство

$$\delta \sum \alpha m = 0 \quad \text{или} \quad \sum \alpha \delta m = - \sum m \delta \alpha.$$

Наконец, ζ — однородная функция первого порядка от аргументов m_1, m_2, m_n . Имея все это в виду, заключаем, что сумма $\sum \alpha \delta \zeta$ равна сумме двух выражений

$$- \sum (\alpha \eta) \delta T + \sum (\alpha v) \delta p$$

и

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} \sum \alpha \delta m_1 + \dots + \frac{\partial \zeta}{\partial m_n} \sum \alpha \delta m_n = \\ & = - \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} \sum m_1 \delta \alpha - \dots - \frac{\partial \zeta}{\partial m_n} \sum m_n \delta \alpha = \\ & = - \sum \left(m_1 \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} + \dots + m_n \frac{\partial \zeta}{\partial m_n} \right) \delta \alpha = - \sum \zeta \delta \alpha. \end{aligned}$$

Итак, окончательно уравнение (120) примет вид

$$-\sum(\alpha\eta)\delta T + \sum(\alpha v)\delta p - RT\sum\alpha c = 0. \quad (121)$$

§ 88. Смысл полученного соотношения

Суммы, стоящие в этом уравнении, имеют весьма простой смысл. Представим себе изменение состояния системы (см. § 86), в котором взятые соответственно $\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \dots, \alpha^{(r)}$ раз массы первых r фаз, присутствующих в первом состоянии равновесия, получились из масс остальных фаз, умноженных соответственно на $-\alpha^{(r+1)}, \dots, -\alpha^{(n+1)}$. Предположим, что это превращение происходит при постоянной температуре и давлении, тогда объем системы увеличится на $\Delta v = \sum \alpha v$, а энтропия на $\Delta \eta = \sum \alpha \eta$. Так как рассматриваемый процесс обратим, то $\sum \alpha \eta$ представляет собой количество теплоты ΔQ , которое необходимо сообщить системе при этом процессе, деленное на T . Каков же смысл $\sum \alpha c$? Предположим, что рассмотренное превращение, определяемое величинами α , происходит также и во втором случае, когда система содержит новую компоненту C . Если мы хотим тогда, чтобы значение c в каждой фазе осталось неизменным, то в систему нужно добавить извне некоторое количество компоненты C , равное как раз $\sum \alpha c$.

§ 89. Добавление некоторого весьма малого количества новой компоненты

Из только что полученного уравнения можно сделать ряд разнообразных заключений. Можно прежде всего допустить, что компонента C отсутствует не только в первом, но и во втором состоянии. Тогда уравнение (120) сводится к известному соотношению между изменениями температуры и изменениями давления в системе из $n + 1$ фаз, находящейся в равновесии. К подобному типу относится соотношение между упругостью пара, температурой (или же точкой замерзания) и давлением.

Во-вторых, мы можем исследовать, как отразится на равновесии добавление некоторого весьма малого количества новой компоненты C , считая при этом для простоты либо δT , либо δp равными нулю. Растворим, например, в жидкости A , соприкасающейся со своим паром, бесконечно малое количество вещества новой компоненты C . Назовем пар

первой, а жидкость второй фазой, а рассматриваемый процесс пусть состоит в испарении единицы массы жидкости. Если и пар и жидкость содержат на единицу массы вещества A , соответственно, количества $n^{(1)}$ и $n^{(2)}$ вещества C , то $\sum \alpha c = n^{(1)} - n^{(2)}$; пусть $\omega^{(1)}$ и $\omega^{(2)}$ будут удельные объемы [обеих фаз], тогда $\sum \alpha v = \omega^{(1)} - \omega^{(2)}$. Принимая, что $\delta T = 0$, находим

$$\delta p = RT \frac{n^{(1)} - n^{(2)}}{\omega^{(1)} - \omega^{(2)}};$$

если растворенное вещество C само не испаряется, то

$$\delta p = -RT \frac{n^{(2)}}{\omega^{(1)} - \omega^{(2)}}. \quad (122)$$

Это известная формула, дающая уменьшение упругости [насыщенного] пара над жидкостью, вызванное растворением в ней какого-либо постороннего вещества.

Из общего уравнения легко вывести подобного же рода смещение точки замерзания. В этом случае мы считаем, что вещество A присутствует частью в твердом и частью в жидком состоянии, и первой назовем твердую фазу. Положим теперь $\delta p = 0$, а за $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, $\omega^{(1)}$, $\omega^{(2)}$ сохраним их прежний смысл, только индекс (1) отнесем теперь уже к твердой фазе. Далее, пусть r — удельная теплота плавления, выраженная в единицах механической работы. Тогда $\sum \alpha \eta = -\frac{r}{T}$, и

$$\delta T = \frac{RT^2}{r} (n^{(1)} - n^{(2)}).$$

Если, в частности, компонента C отсутствует в твердой фазе, то формула упрощается:

$$\delta T = -\frac{TR^2 n^{(2)}}{r}. \quad (123)$$

§ 90. Несколько заключительных замечаний

Содержание предшествующих параграфов требует некоторых замечаний.

Прежде всего мы можем сравнивать между собой значения свободной энергии, энтропии или термодинамического потенциала только для различных состояний одной и той же системы, но никак не для

систем, совсем отличных друг от друга. Однако необходимо тогда объяснить, почему наши формулы содержат производные типа $\frac{\partial \Psi}{\partial m}$ и $\frac{\partial \zeta}{\partial m}$. На первый взгляд это кажется странным. Ведь дифференцировать свободную энергию Ψ какой-либо фазы по m — массе одной из компонент, содержащейся в этой фазе, — значит то же самое, что сравнивать между собой значения Ψ для двух фаз, содержащих массы m и $m + dm$ одной и той же компоненты, т. е. сравнивать значения Ψ для двух систем, в которых некоторое вещество присутствует в разных количествах. Но присмотревшись более внимательно, мы увидим, что сравнивались в нашем случае лишь значения свободной энергии для различных состояний *одной* и той же массы вещества, ибо нас интересовало изменение свободной энергии всей системы, состоящей из нескольких фаз, а рассматривать значение Ψ для всей системы сначала перед данным изменением состояния, затем после него, как сумму ряда членов, где каждый член относится к одной определенной фазе, мы вправе вполне.

Во-вторых, вспомним, что в выражение для внутренней энергии и энтропии можно включить произвольные постоянные C и C' , значения которых так и остаются неопределенными и, следовательно, в выражение свободной энергии всегда можно включить член $C - TC'$. Мы избавились от произвольных постоянных, положив в некотором состоянии свободную энергию равной нулю. Но даже без этого допущения произвольные постоянные отсутствовали бы во всех наших окончательных формулах, ибо они не входят в выражение разности значений Ψ для различных состояний при одной и той же температуре.

§ 91. Диссоциация газа

Разберем теперь термодинамическим методом вопрос о диссоциации газов.

Допустим, что газ может распадаться на две компоненты, причем в рассматриваемой системе присутствуют обе эти компоненты. Число молей первого газа A с молекулярным весом M_1 пусть равно n_1 , а M_2 и n_2 , N и $\alpha M_1 + \beta M_2$ пусть будут те же величины для второго газа B и химического соединения обоих газов C .

Представим себе, что смесь всех трех газов заключена в баллон постоянного объема v и имеет температуру T . Условием равновесия служит минимум свободной энергии всей системы.

Пусть энергия одного моля газа A , занимающего объем $\frac{v}{n_1}$ и имеющего температуру T , равна $\varepsilon_1 + c_1 T$, и, следовательно, выражение для энтропии, согласно § 31, имеет вид

$$\eta_1 + c_1 \log T + R \log \frac{v}{n_1},$$

где ε_1 и η_1 — постоянные.

Аналогичное выражение получится и для энергии газов B и C , только вместо ε_1 , η_1 , c_1 будут стоять величины ε_2 , η_2 , c_2 и E , H , C (R — универсальная газовая постоянная). Тогда, по теореме, доказанной в § 70, свободная энергия всей системы равна

$$\begin{aligned} & -T \left[n_1 \left(\eta_1 + c_1 \log T + R \log \frac{v}{n_1} \right) + \right. \\ & \quad \left. + n_2 \left(\eta_2 + c_2 \log T + R \log \frac{v}{n_2} \right) + N \left(H + C \log T + R \log \frac{v}{N} \right) \right] + \\ & \quad + n_1(\varepsilon_1 + c_1 T) + n_2(\varepsilon_2 + c_2 T) + N(E + CT). \end{aligned}$$

Переменные N , n_1 и n_2 не независимы между собой. Если N получает приращение δN , то

$$\delta n_1 = -\alpha \delta N \quad \text{и} \quad \delta n_2 = -\beta \delta N.$$

Поэтому независимая переменная здесь лишь одна, например, N . Условие равновесия — равенство нулю приращения свободной энергии, соответствующего приращению δN переменной N , приводит к уравнению

$$\begin{aligned} & -\alpha(\varepsilon_1 + c_1 T) - \beta(\varepsilon_2 + c_2 T) + (E + CT) - \\ & -T \left[-\alpha \left(\eta_1 + c_1 \log T + R \log \frac{v}{n_1} \right) - \beta \left(\eta_2 + c_2 \log T + R \log \frac{v}{n_2} \right) + \right. \\ & \quad \left. + \left(H + C \log T + R \log \frac{v}{N} \right) + (\alpha + \beta - 1)R \right] = 0. \end{aligned}$$

Сумму трех постоянных членов, не содержащих T , обозначим через P , постоянную слагаемую коэффициента при T в нашем уравнении обозначим через Q , а коэффициент при $T \log T$ через S . Условие равновесия примет тогда следующий вид:

$$P + QT + ST \log T + RT \log \frac{v^{\alpha+\beta-1}}{n_1^\alpha n_2^\beta N^{-1}} = 0. \quad (124)$$

Наша цель достигнута, ибо из уравнения (124) можно получить $n_1^\alpha n_2^\beta$ и N^{-1} в виде функции от T и v . Состояние системы полностью определено, если заданы значения постоянных P , Q , S и массы обоих газов A и B , ибо в этом случае мы знаем $n_1 + N\alpha$, $n_2 + N\beta$ и $n_1^\alpha n_2^\beta N^{-1}$, а отсюда определим уже и n_1 , n_2 и N .

Из уравнения (124) сразу видно, как меняется диссоциация, если увеличивать или уменьшать объем при постоянстве температуры. В самом деле, $n_1^\alpha n_2^\beta N^{-1}$ будет тогда меняться пропорционально $v^{\alpha+\beta-1}$.

Если $\alpha + \beta = 1$, т. е. диссоциация не меняет общего числа молекул системы, то степень диссоциации не зависит от объема баллона с газом. Если же при диссоциации число молекул увеличивается, т. е. $\alpha + \beta > 1$, то с ростом объема будет увеличиваться и $\frac{n_1^\alpha n_2^\beta}{N}$, что может происходить лишь тогда, когда n_1 и n_2 увеличиваются за счет N . Итак, в этом случае диссоциация при увеличении объема растет.

§ 92. Ψ -поверхности ван-дер-Ваальса

Перейдем, наконец, к геометрическому изображению условий равновесия, которым пользовался ван-дер-Ваальс в своих известных исследованиях свойств жидких и газообразных смесей, к так называемым Ψ -поверхностям ван-дер-Ваальса.

Будем считать температуру постоянной; тогда свободная энергия одного моля представляет собой функцию состава смеси x и объема моля v , вид которой задается формулой (81) или же формулой (82).

Пусть x и v — прямоугольные координаты на горизонтально расположенной плоскости, а свободная энергия фазы Ψ — третья координата точки в пространстве.

Значения x лежат между 0 и 1, поэтому Ψ -поверхность будет заключена между двумя параллельными вертикальными плоскостями $x = 0$ и $x = 1$. Ψ -поверхность ограничена также вертикальной плоскостью $v = 0$ и простирается в бесконечность в положительном направлении оси v . Для того чтобы исследовать форму Ψ -поверхности, рассмотрим ее сечения вертикальными плоскостями при постоянном x . Последний член в формулах (81) и (82) остается тогда постоянным, и, обращаясь к формуле (81), нам остается исследовать лишь выражение

$$\Psi' = -\frac{a}{v} - RT \log(v - b).$$

Далее,

$$\frac{\partial \Psi'}{\partial v} = \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b} = -p.$$

Итак, тангенс угла между Ψ' -кривой и осью v равен давлению, взятому с обратным знаком.

Посмотрим, как зависит давление от объема при постоянной температуре; для этого воспользуемся изотермами на pv -диаграмме смеси. Согласно теории ван-дер-Ваальса, эти изотермы имеют для смеси тот

же самый вид, что и для простого вещества. (На рис. 21 изображены изотермы не смеси, а именно простого вещества; предполагается, что последние читателю уже известны.) В самом деле, уравнение состояния смеси такое же, как и для простого вещества, причем параметры имеют следующие значения (см. § 73):

$$a = (1-x)^2 a_1 + 2x(1-x)a_{12} + x^2 a_2,$$

$$b = (1-x)^2 b_1 + 2x(1-x)b_{12} + x^2 b_2.$$

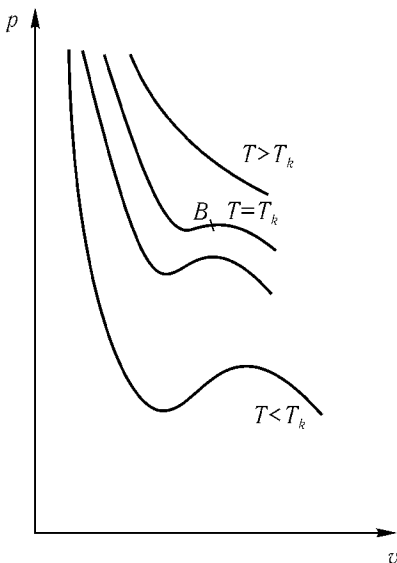


Рис. 21

Для смеси тоже существует некоторая *критическая изотерма*, имеющая точку перегиба с горизонтальной касательной, координаты этой точки — критическое давление и критический объем смеси. Для этой точки

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

т. е.

$$\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} = 0 \quad \text{и} \quad -\frac{6a}{v^4} + \frac{2RT}{(v-b)^3} = 0,$$

откуда

$$v = v_k = 3b \quad \text{и} \quad RT = RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b}.$$

Температура, определенная таким способом, называется критической температурой смеси. Эти слова — только определение критической температуры.

Если мы рассматриваем не смесь, а простое вещество, то при критической температуре наблюдается совпадение свойств двух фаз. В случае же смеси дело обстоит отнюдь не так просто.

Критическая температура смеси T_k , выражаемая последней формулой, довольно сложным образом зависит от x ; T_k может достигать максимума для одного или для многих значений x . Однако в большинстве случаев при изменении x от 0 до 1 T_k монотонно убывает или возрастает. Что касается формы Ψv -кривой, т. е. кривой, получаемой в Ψv -сечениях Ψ -поверхности, то могут представиться три случая¹.

1. $T > T_k$.

Производная $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}$ всюду положительна. Поэтому Ψv -кривая не имеет точек перегиба и всюду обращена своей выпуклостью вниз.

2. $T < T_k$ (рис. 22).

Производная $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}$ отрицательна в интервале между B и C , положительна вне этого интервала и обращается в нуль в точках B и C . Поэтому Ψv -кривая имеет две точки перегиба, B и C , и образует изгиб.

3. $T = T_k$.

Производная $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}$ положительна всюду, кроме критической точки, где $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ и $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$,

и, следовательно, $\frac{\partial^3 \Psi}{\partial v^3} = 0$. Таким

образом, касательная в критической точке имеет четыре общие точки с Ψv -кривой. При весьма больших v Ψv -кривая идет почти гори-

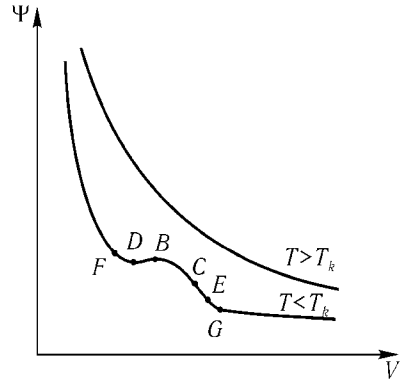


Рис. 22

¹Производная $\frac{\partial \Psi}{\partial v} = -p$ всегда меньше нуля, кроме случаев отрицательного движения, когда эта производная положительна и Ψv -кривая с ростом v поднимается вверх.

зонтально, ибо p тогда весьма мало. При v , весьма малом, p велико, и Ψv -кривая идет почти вертикально вверх. Само значение Ψ представляет собой в таком случае весьма большую положительную величину. В этом легко убедиться, приняв, что v превосходит b во втором члене формулы (81) лишь на весьма малую величину. На рис. 22 изображены две Ψv -кривые: для $T > T_k$ и $T < T_k$.

§ 93. Изменение формы Ψ -поверхности с температурой

Форма Ψ -поверхности зависит от того значения температуры, для которого строится данная поверхность. Если температура эта выше критической температуры смеси любого состава, то ни одна из Ψv -кривых не образует перегиба, и поверхность не имеет поэтому никаких складок вдоль оси x («поперечных складок»). При температуре, более низкой, чем самая низкая из критических температур смесей произвольного состава, поперечная складка продолжается вдоль всей поверхности, от $x = 0$ и до $x = 1$. Наконец, в наиболее интересном случае — в области между двумя критическими температурами — поперечная складка существует лишь в некоторой части поверхности. Здесь опять-таки возможен ряд различных случаев, в зависимости от того, меняется ли критическая температура смеси в интервале от $x = 0$ до $x = 1$ монотонно, или же достигает в некоторой точке максимума или минимума. В первом случае на поверхности существует конечная точка складки. Во втором же случае можно так подобрать температуру, что складка расположится посреди поверхности, а не на ее краях (если T_k достигает максимума) или же, наоборот (если T_k достигает минимума), не посреди поверхности, а на ее краях.

§ 94. Сечения Ψ -поверхности

Для определения формы кривых, получающихся при сечении поверхности плоскостями постоянного объема, т. е. Ψx -кривых, нужно вычислить частную производную от Ψ по x . Но согласно формуле (81) эта производная равна

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -\frac{1}{v} \frac{da}{dx} + \frac{RT}{v-b} \frac{db}{dx} + RT \log \frac{x}{1-x}.$$

При x , стремящемся к 1 или 0, последний член этого выражения стремится соответственно к $\pm\infty$, поэтому где-то в интервале между $x = 0$ и $x = 1$, $\frac{\partial\Psi}{\partial x}$ должна обращаться в нуль. Итак, Ψx -кривые касаются плоскостей $x = 0$ и $x = 1$. Иными словами, эти плоскости служат касательными плоскостями к Ψ -поверхности. Далее,

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{v}\frac{d^2a}{dx^2} + \frac{RT}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dx}\right)^2 + \frac{RT}{v-b}\frac{d^2b}{dx^2} + RT\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right). \quad (125)$$

Если Ψx -кривые обращены всюду выпуклостью вниз, то не может быть и речи о существовании складки вдоль оси v («продольной складки»). Таким образом, существование продольной складки зависит от знака $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$. При x , близком к 0 или 1, решающую роль играет последний член формулы (125), который всегда больше нуля. В некоторой точке между $x = 0$ и $x = 1$ $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$ может быть и отрицательной. Из самого определения a и b (см. § 92) следует, что

$$\frac{d^2a}{dx^2} = 2a_1 - 4a_{12} + 2a_2$$

и

$$\frac{d^2b}{dx^2} = 2b_1 - 4b_{12} + 2b_2.$$

Поэтому знак производной $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$ при данных x и v определяется значениями шести коэффициентов $a_1, a_{12}, \dots$. Как мы вскоре увидим, эти шесть величин решают также, во всех ли пропорциях могут смешиваться между собой два данных вещества. В самом деле, если производная $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$ всюду положительна и Ψx -кривая не образует перегибов, то однородная смесь двух веществ не может распасться на две фазы с уменьшением свободной энергии. С подобным способом рассуждений мы уже встречались при рассмотрении ζ -поверхностей и вскоре опять применим этот же метод, но теперь уже к Ψ -поверхностям.

Из формулы (125) следует, что большие значения a_{12} , b_1 и b_2 способствуют смещению, в то время как большие значения a_1 , a_2 и b_{12}

способствуют распадению однородной смеси на две фазы. Все это легко следует из самого смысла этих коэффициентов. Действительно, если молекулы одного вещества сильно притягивают молекулы другого вещества, т. е. a_{12} велико, то такие вещества легко смешиваются между собой. При больших v рассуждение, приведенное выше, не годится. В этом случае решающую роль играет последний член формулы (125), и поэтому при большом объеме любая пара веществ легко образует однородную смесь.

Если производная $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ в некоторых точках отрицательна, то на поверхности существует продольная складка, т. е. складка вдоль оси v . Такая продольная складка встречается, по-видимому, в большинстве случаев у аномальных веществ, не подчиняющихся закону соответственных состояний. Почему, однако, мы не встречаемся с этим явлением у нормальных веществ, трудно объяснить. У нормальных веществ не существует ничего такого, что препятствовало бы нам ожидать и здесь появления продольных складок.

Во всяком случае, в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением поперечных складок, оставляя в стороне продольные складки, т. е. вопрос о невозможности смешения между собой некоторых веществ в любой пропорции.

§ 95. Условия равновесия

Посмотрим теперь, что же необходимо для устойчивости данной фазы, т. е. чтобы она не распадалась на две или большее число различных фаз. Для ответа на этот вопрос воспользуемся некоторыми свойствами Ψ -поверхности, аналогичными свойствам ζ -поверхностей (см. § 58); доказываются эти свойства так же, как и в случае ζ -поверхностей.

Первое из этих свойств заключается в следующем: пусть A и B — две произвольные точки Ψ -поверхности, а C — центр тяжести двух масс, μ и $1 - \mu$, помещенных в точках A и B . Тогда три координаты точки C будут выражать состав, объем и свободную энергию комплекса, полученного из μ молей фазы A и $1 - \mu$ молей фазы B , приведенных в соприкосновение между собой, без каких бы то ни было изменений в состояниях этих фаз.

Каждая точка прямой AB изображает, таким образом, некоторый комплекс фаз A и B .

Второе свойство касается того, перейдет ли фаза или комплекс фаз A в другую систему, Ψ -точка которой B имеет ту же проекцию на горизонтальную плоскость, что и точка A . Очевидно, что такой переход возможен лишь тогда, когда точка A расположена выше точки B . Так как горизонтальные проекции точек A и B совпадают, то этот переход произошел бы без изменения объема; существенно, что при таких условиях (температура и объем постоянны) свободная энергия системы не может увеличиваться.

Поэтому данная фаза не может распасться на две, если в ее Ψ -точке все вертикальные сечения обращены выпуклостью вниз, т. е. поверхность расположена в окрестности этой точки полностью *над* касательной плоскостью.

Искомые условия равновесия выводятся тут так же, как и в случае ζ -поверхностей (§ 60), и имеют следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} > 0; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} > 0; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2 > 0, \quad (126)$$

причем первое или второе из этих неравенств опять вытекает из двух остальных.

На участке между двумя точками перегиба Ψv -кривой или Ψx -кривой эти условия заведомо не выполняются. За точками перегиба справа от C и слева от B (рис. 22) есть еще участок кривой, где первые два условия выполняются, а третье не выполняется, ибо по третьему условию выражение $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2}$ должно быть не только больше нуля, но и больше некоторой положительной величины $\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2$. Последнее условие выполняется, начиная от точек D и E , причем эти точки лежат снаружи от точек перегиба B и C . Подобные точки D и E всех Ψv -кривых образуют так называемую спинодаль, уравнение которой есть

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2 = 0. \quad (127)$$

§ 96. Сосуществующие фазы

Теперь мы уже можем ответить и на вопрос о сосуществовании фаз. *Две фазы могут находиться в равновесии друг с другом, если они*

изображаются точками касания общей касательной плоскости к Ψ -поверхности.

Это положение можно доказать геометрически и аналитически. Геометрическое доказательство имеет много общего со случаем ζ -поверхности (§ 63) и предоставляется на этот раз уже самому читателю. Аналитическое же доказательство заключается в следующем.

Условия равновесия между двумя фазами, состоящими из двух компонент, таковы (§ 76):

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_2, \quad (128)$$

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial v}\right)_2, \quad (129)$$

$$\left(\Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - v \frac{\partial \Psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - v \frac{\partial \Psi}{\partial v}\right)_2. \quad (130)$$

Первые два условия говорят, что касательные плоскости к поверхности, построенные в Ψ -точках обеих сосуществующих фаз, параллельны между собой, третье же условие утверждает, что обе эти плоскости отсекают равные отрезки по оси Ψ . Поэтому обе касательные плоскости совпадают друг с другом.

Мы нашли таким образом две сосуществующие фазы; это возможно, разумеется, лишь тогда, когда поверхность имеет складку. Пусть это поперечная складка; проведя тогда общую касательную плоскость, найдем газообразную фазу, сосуществующую с некоторой жидкой фазой. Если катить общую касательную плоскость по поверхности складки, то для каждого положения этой плоскости мы получим свою пару сосуществующих фаз. Кривая, служащая геометрическим местом точек, в которых общая касательная плоскость касается поверхности, носит название *бинодали*¹. Общие касательные в каждой паре этих точек, т. е. двойные касательные², расположены на некоторой развертывающейся поверхности. Представим себе, что точки F и G на рис. 22

¹В оригинале — коннодаль. Термин «коннодаль» заменен термином «бинодаль» для единообразия с русским переводом «Курса термостатики» ван-дер-Ваальса. (Прим. перев.)

²«bitangent» переводим — «двойная касательная», т. е. общая касательная в двух Ψ -точках в том частном случае, когда касательные плоскости к поверхности в этих точках совпадают; вместо этого употребляют и термин *линия нод*. (Прим. перев.)

лежат на бинодали. Следует иметь в виду, что координаты x двух точек, в которых общая касательная плоскость касается поверхности, вообще говоря, не равны друг другу, так что точки F и G бинодали, расположенные на одной и той же Ψv -кривой, могут и не изображать собой сосуществующие фазы.

Может случиться, что складка не продолжается по всей Ψ -поверхности, а кончается в некоторой точке поверхности, где, следовательно, обе сосуществующие фазы совпадают между собой. Такая точка называется *конечной точкой складки* [plaintpoint]. Если критическая температура смеси достигает максимума или минимума, то возможны и две такие точки.

§ 97. Математическая теория конечных точек складки

Математическая теория конечных точек складки была разработана Кортевегом¹. Мы заимствуем из нее следующее.

Конечная точка складки P — это та точка бинодали, где совпадают друг с другом обе точки прикосновения с Ψ -поверхностью ее общей касательной плоскости. Конечная точка складки лежит также и на спинодали. Чтобы это показать, рассмотрим две сосуществующие фазы A и B в окрестности конечной точки складки.

Пусть при переходе от A к B приращение объема равно δv , а приращение x равно δx . В силу условий равновесия обе производные $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ и $\frac{\partial \Psi}{\partial v}$ должны иметь одно и то же значение как в A , так и в B . Следовательно,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \delta x + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \delta v = 0$$

и

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \delta x + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \delta v = 0,$$

откуда

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2 = 0$$

¹ Archives Néerlandaises, т. XXIV.

— уравнение спинодали. Итак, если точки A и B совпадают с конечной точкой складки, то они лежат в то же время и на спинодали.

§ 98. Исследование Ψ -поверхности в окрестности конечной точки складки

Исследуем теперь поведение Ψ -поверхности в окрестности конечной точки складки P . Для этого точку P примем за начало прямоугольной системы координат, за плоскость xy примем касательную плоскость к Ψ -поверхности в точке P , а за ось y выберем касательную в точке P , представляющую собой предельное положение двойной касательной. Касательная в точке P имеет с поверхностью четыре совпадающие общие точки. В самом деле, прямая, соединяющая A и B , точки касания общей касательной плоскости, имеет как в A , так и в B по две слившиеся общие точки с поверхностью, а в конечной точке складки обе двойные точки A и B сливаются друг с другом.

Пусть x , y и z — координаты некоторой точки Ψ -поверхности в новой координатной системе. Тогда в достаточно малой окрестности начала координат P z можно разложить в ряд по возрастающим степеням x и y . При этом получим, вообще говоря,

$$z = a + b_1x + b_2y + c_1x^2 + c_2xy + c_3y^2 + d_1x^3 + d_2x^2y + \\ + d_3xy^2 + d_4y^3 + e_1x^4 + e_2x^3y + \dots$$

Однако в данном случае некоторые коэффициенты равны нулю. Во-первых, равно нулю a , затем b_1 и b_2 , так как в точке P $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ и $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$. Далее, $\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 0$ и $\frac{\partial^3 z}{\partial y^3} = 0$, так как ось y имеет с поверхностью четыре общие точки; следовательно, c_3 и d_4 также равны нулю. Наконец, $c_2 = 0$, ибо начало координат P расположено на спинодали, уравнение которой есть

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)^2 = 0. \quad (131)$$

Уравнение спинодали можно записать в такой форме потому, что левая часть уравнения (127) (§ 95), служащего определением спинодали, инвариантна при преобразовании прямоугольных декартовых координат.

§ 99. Конечная точка складки первого рода

Итак, при малых x и y

$$z = c_1x^2 + d_3xy^2 + e_5y^4,$$

или

$$z = cx^2 + dxy^2 + ey^4. \quad (132)$$

Допустим, что все три коэффициента c , d и e отличны от нуля. Если хотя бы один из коэффициентов обращается в нуль, то такой случай требует специального рассмотрения. Этих случаев мы рассматривать не станем.

Поскольку член cx^2 отличен от нуля, то в первом приближении можно пренебречь более высокими степенями x и произведениями x^2 на любую положительную степень y . Будем также пренебрегать всеми членами, в которых xy^2 или y^4 множатся на любые положительные степени x или y .¹ Тогда должны быть сохранены именно те три члена, которые и фигурируют в формуле (132).

Коэффициенты c , d и e зависят в каждом отдельном случае от формы поверхности.

Далее, касательная плоскость к поверхности, построенная в конечной точке складки, либо пересекает поверхность, либо имеет с поверхностью одну общую точку, т.е. саму точку касания. Мы ограничимся последним случаем, так называемой конечной точки «первого рода». Примем также, что $z = 0$ лишь в начале координат, т.е. уравнение

$$cx^2 + dxy^2 + ey^4 = 0$$

не имеет других корней, кроме $x = 0$, $y = 0$. Достаточным условием этого служит неравенство

$$4ce - d^2 > 0. \quad (133)$$

Не ограничивая общности рассуждений, можно c считать положительным, для этого нужно лишь направить в соответствующую сторону ось z . Согласно неравенству (133) при $c > 0$ также и $e > 0$. Коэффициент d можно сделать большим нуля путем соответствующего выбора положительного направления оси x .

¹Т.е. выкладки ведутся с точностью до x^2 , причем порядок y считается не ниже порядка $\sqrt{x}$. (Прим. перев.)

Постараемся уяснить себе форму Ψ -поверхности. Для этого исследуем сечения ее плоскостями, параллельными плоскости xy , при весьма малых положительных z ; положительных потому, что при $z < 0$ сечения будут мнимыми.

Кривая, получаемая в таком сечении, называется *индикатрисой*.

Уравнение ее имеет вид

$$cx^2 + dxy^2 + ey^4 = z_0 \quad \text{и} \quad z = z_0.$$

Первое из двух уравнений определяет проекцию кривой на плоскость xy и может быть записано так:

$$x = -\frac{d}{2c}y^2 \pm \sqrt{\frac{z_0}{c} - \frac{4ce - d^2}{4c^2}y^4}. \quad (134)$$

Парабола

$$x = -\frac{d}{2c}y^2$$

служит как бы «осью» кривой (134), поскольку точки кривой можно получить, откладывая на прямых, параллельных оси x , два равных отрезка по обе стороны от каждой точки параболы.

При $y = 0$ этот отрезок равен $\sqrt{\frac{z_0}{c}}$; с возрастанием y длина его уменьшается и при некотором значении y обращается в нуль; это случится при $y = OC$ (рис. 23), где

$$OC = \sqrt[4]{\frac{4cz_0}{4ce - d^2}}.$$

Проекция индикатрисы симметрична, таким образом, по отношению к оси x . Теперь мы можем составить себе представление и о кривой AKB — половине проекции индикатрисы при $z = z_0$. В точке K с ординатой $y = OC$, лежащей, следовательно, на параболе $x = -\frac{d}{2c}y^2$, касательная к кривой параллельна оси x . Чем меньше z_0 , тем кривая

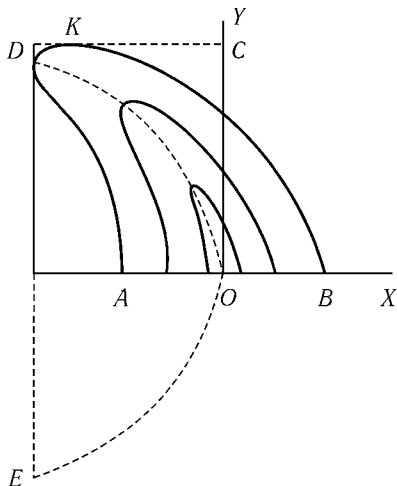


Рис. 23

уже, в то время как парабола не меняется. OC пропорционально $\sqrt[4]{z_0}$, в то время как $OA = OB$ пропорционально $\sqrt{z_0}$ уменьшением z_0 OC становится весьма большим по сравнению с OA , другими словами, ширина кривой уменьшается быстрее ее длины. В самой конечной точке складки на Ψ -поверхности уже нет кривизны вдоль оси y , а остается лишь кривизна вдоль оси x , так что Ψ -поверхность напоминает собой цилиндр. Особого внимания заслуживает точка D , в которой касательная параллельна оси y . Из формулы (134) находим, что

$$\frac{\partial x}{\partial y} = -\frac{d}{c}y \mp \frac{(4ce - d^2)y^3}{2c^2 \sqrt{\frac{z_0}{c} - \frac{4ce - d^2}{4c^2}y^4}}$$

(производная $\frac{dx}{dy}$ обозначается здесь знаком $\frac{\partial x}{\partial y}$ для того, чтобы не спутать знак дифференциала d с коэффициентом d). Итак, $\frac{\partial x}{\partial y}$ обращается в нуль при $y = 0$ и при

$$y = \pm \sqrt[4]{\frac{d^2 z_0}{e(4ce - d^2)}}.$$

Первый корень не дает нам ничего нового. Второй корень дает ординаты y точки D и точки E , симметричной с D по отношению к оси x , т. е.

$$y_D = \sqrt[4]{\frac{d^2 z_0}{e(4ce - d^2)}}. \quad (135)$$

Ордината точки D несколько меньше ординаты точки K , ибо $4ce > d^2$ [уравнение (133)]. Абсцисса точки D

$$x_D = -2e \sqrt{\frac{d^2 z_0}{e(4ce - d^2)}}. \quad (136)$$

При убывании z_0 отношение $\frac{y_D}{x_D}$ монотонно возрастает, откуда видно, что по мере приближения к касательной плоскости кривые, полученные в сечении Ψ -поверхности плоскостью $z = z_0$, все более суживаются.

§ 100. Индикатриса, бинадаль и спинодаль

Докажем теперь, что DE , общая касательная к нашей кривой, есть не что иное, как проекция двойной касательной к Ψ -поверхности, и, следовательно, касательные плоскости в точках D' и E' совпадают друг с другом. Здесь D' и E' — точки Ψ -поверхности, проекциями которых на плоскость xv служат точки D и E .

Рассмотрим две точки, расположенные симметрично относительно оси x , т. е. те, для которых координаты x и z одинаковы, а координаты y отличаются лишь знаком.

$$\begin{cases} \frac{\partial z}{\partial x} = 2cx + dy^2, \\ \frac{\partial z}{\partial y} = 2dxy + 4ey^3, \end{cases} \quad (137)$$

т. е. в этих точках значения $\frac{\partial z}{\partial x}$ одинаковы, а значения $\frac{\partial z}{\partial y}$ противоположны по знаку. Но в точках D' и E' производная $\frac{\partial z}{\partial y}$ равна нулю, как в этом легко убедиться, подставив выражения для x_D и y_D из формул (135) и (136).

Итак, касательные плоскости к Ψ -поверхности в точках D' и E' совпадают друг с другом, что и требовалось доказать.

Бинадаль — геометрическое место точек D' и E' . Исключив z_0 из формул (135) и (136), мы получим поэтому уравнение проекции бинадали на плоскость xy (эта кривая изображена пунктиром на рис. 23). Итак, уравнение проекции бинадали имеет следующий вид:

$$x = -\frac{2e}{d}y^2. \quad (138)$$

Уравнение спинодали (см. § 95):

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)^2 = 0,$$

где значения производных определяются уравнением (137). Отсюда

$$x = -\frac{6ce - d^2}{cd}y^2, \quad (139)$$

т. е. опять получаем параболу.

Итак, мы нашли три параболы, соприкасающиеся друг с другом в начале координат O :

I. $x = -\frac{d}{2c}y^2$, «ось» или «средняя линия» индикатрисы,

II. $x = -\frac{2e}{d}y^2$ — бинодаль.

III. $x = -\frac{6ce - d^2}{cd}y^2$ — спинодаль.

Но $\frac{6ce - d^2}{cd} > \frac{2e}{d} > \frac{d}{2c} > 0$.

Следовательно, первая парабола отклоняется от оси y меньше, чем вторая, а вторая меньше, чем третья (рис. 24).

Что все эти три кривые суть параболы — это обстоятельство нас отнюдь не должно удивлять. Объясняется оно тем, что, разлагая z в степенной ряд, мы пренебрегали более высокими степенями x и y . По той же самой причине полученные результаты сохраняют свою силу лишь в достаточно малой окрестности конечной точки складки.

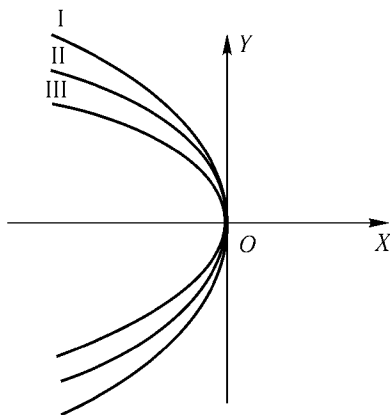


Рис. 24

§ 101. Определение координат конечной точки складки непосредственно из самого уравнения Ψ -поверхности

Координаты конечной точки складки можно определить и непосредственно из самого уравнения Ψ -поверхности. Для этого необходимо, конечно, воспользоваться каким-то определенным уравнением состояния. Мы будем, как и прежде, пользоваться уравнением ван-дер-Ваальса, т. е. формулой (81).

Уравнение спинодали имеет вид:

$$f \equiv \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2 = 0. \quad (140)$$

Вид функции f можно определить с помощью формулы (81). Таким образом, первое из двух условий, которым должны удовлетворять координаты конечной точки складки, мы уже получили. Второе условие получаем следующим путем. При бесконечно малом перемещении от конечной точки складки вдоль спинодали давление остается неизменным. Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что для двух сосуществующих фаз, а следовательно, и в обеих точках касания общей касательной плоскости, величина давления одна и та же. Если теперь кривая $BKDAE$ на рис. 23 будет сокращаться, то две точки поверхности, проекциями которых служат D и E , переходят в точки, бесконечно близкие к началу координат O и расположенные на бинодали, а следовательно¹, и на спинодали.

Вариации x и v при перемещении вдоль спинодали удовлетворяют условию

$$\frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial v} \delta v = 0. \quad (141)$$

Поскольку же $p = -\frac{\partial \Psi}{\partial v}$ при перемещении остается постоянным,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \delta x + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \delta v = 0,$$

и, согласно уравнению (141),

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \frac{\partial f}{\partial x} = 0.$$

Заменяя здесь f ее выражением в уравнении (140), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial v^3} - 3 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2 \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial v^2} + \\ + 3 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^2 \partial v} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \right)^2 \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^3} = 0. \end{aligned} \quad (142)$$

Разрешая уравнения (140) и (142) относительно x и v , найдем координаты конечной точки складки. Однако эти выкладки весьма сложны.

¹Ибо эти две кривые в точке O соприкасаются между собой.

§ 102. Кривая конечных точек складки

Представим себе семейство Ψ -поверхностей, построенных для различных значений температуры. Каждая из таких поверхностей обладает, вообще говоря, своей конечной точкой складки, и можно говорить о *кривой конечных точек складки* [plaitpoint line] — геометрическом месте конечных точек складки для различных температур. Исключая T из уравнений (140) и (142), получаем уравнение проекции этой кривой на плоскость Oxv . Осуществить это исключение вполне возможно, ибо, в силу формулы (81), в выражении для Ψ T присутствует в первой степени, а значит, в уравнении (140) — во второй степени и в уравнении (142) — в третьей.

Как и прежде, мы рассматриваем только тот случай, когда касательная плоскость в конечной точке складки не пересекает поверхность, т.е. случай конечной точки складки «первого рода» (см. § 99). Случай $4ce - d^2 < 0$, когда эта касательная плоскость пересекает Ψ -поверхность («конечная точка складки второго рода»), мы оставим пока в стороне. Без рассмотрения останутся и особые случаи, получаемые при некоторых частных значениях коэффициентов c , d и e в уравнении (132).

§ 103. Изменение давления при бесконечно малом изменении состояния

Разберем еще одно применение изложенной выше теории: посмотрим, как изменяется давление при изотермическом переходе от одного состояния равновесия между жидкой и газообразной фазами к другому, бесконечно близкому состоянию, тоже равновесному.

Касательная плоскость в любой точке $P(x, v, \Psi)$ поверхности определяется отрезками g и h , которые она отсекает на оси Ψ и на прямой, параллельной оси Ψ и проходящей через точку плоскости Oxv с координатами $x = 1$ и $v = 0$.

Нетрудно видеть, что

$$g = \Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - v \frac{\partial \Psi}{\partial v} = \Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + pv$$

и

$$h = g + \frac{\partial \Psi}{\partial x}.$$

следует, что

$$d(h - g) = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} dv. \quad (145)$$

Здесь правую часть равенства нужно взять для перехода или из B в B' или же из A в A' , ибо полученное выражение можно тогда подставить в уравнение (144).

Далее, нужно заменить dv на dp . При постоянном T можно v рассматривать как функцию x и p . Поэтому

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_p dx + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_x dp.$$

Подставляя сюда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_x} = - \frac{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v}}{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2}}$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_x = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_p}{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v}},$$

получим выражение для dv , при помощи которого уравнение (145) принимает вид:

$$d(h - g) = \left\{ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2}} \right\} dx + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_p dp.$$

Применяя эту формулу к переходам системы из B в B' и из A в A' и подставляя полученное выражение в уравнение (144), находим следу-

ющие два уравнения:

$$\left[v_2 - v_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)_p \right] dp =$$

$$= (x_2 - x_1) \left\{ \frac{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2}} \right\}_1 dx_1 \quad (146)$$

и

$$\left[v_2 - v_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right)_p \right] dp =$$

$$= (x_2 - x_1) \left\{ \frac{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2}} \right\}_2 dx_2. \quad (147)$$

§ 104. Зависимость давления от состава смеси

Рассмотрим эти формулы более подробно. В уравнении (80), выражающем взаимную зависимость между давлением и объемом, единственные величины, зависящие от состава смеси x , суть a и b . Следовательно, для газообразной фазы, где силы молекулярного притяжения и размеры молекул играют весьма малую роль, значения производной $\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right)_p$ весьма близки к нулю, ибо в наших формулах v всегда означает объем одного моля смеси.

Разность $v_2 - v_1$ не намного меньше v_2 , т. е. объема газообразной фазы, в то время как $x_2 - x_1$ заведомо меньше 1. Поэтому коэффициент при dp в левой части равенства (147) положителен. Точно так же положительно будет и выражение в скобках в правой части равенства (147), ибо мы имеем дело с устойчивыми фазами. Следовательно, dp того же знака, что и $(x_2 - x_1)dx_2$.

Производная $\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$ в уравнении (146), относящаяся к жидкой фазе, представляет собой величину того же порядка малости, что и v_1 , так что коэффициент при dp в этом уравнении положителен, и знак dp совпадает со знаком выражения $(x_2 - x_1)dx_1$.

Следовательно, dx_1 и dx_2 одного и того же знака, а это значит, что при изменении состава жидкой фазы состав газообразной фазы меняется в том же самом направлении.

Далее, при $x_2 > x_1$, dp того же знака, что и dx_1 и dx_2 , если же $x_2 < x_1$, то знак dp противоположен знаку dx_1 и dx_2 . На словах это можно пояснить таким образом. Назовем ту компоненту, которой в газообразной фазе содержится больше, чем в жидкой, летучей компонентой. Чем больше содержит тогда смесь летучей компоненты, тем больше и давление в газообразной фазе.

Две фазы, находящиеся в равновесии друг с другом, имеют, вообще говоря, различный состав; но в некоторых специальных случаях обе фазы могут быть и одинаковыми по составу. Допустим, что x_1 (напомним, что x_1 относится к жидкой фазе) постепенно возрастает, так что x_2 сначала было больше x_1 , затем, при некотором значении $x_1 = \bar{x}_1$, x_2 равно x_1 , а при дальнейшем возрастании x_1 , x_2 становится меньше, чем x_1 . Тогда, согласно уравнению (146), p сначала возрастает, достигает при $x_1 = \bar{x}_1$ своего максимума, а затем убывает. Если же сначала $x_2 < x_1$, а потом $x_2 > x_1$, то при равенстве значений x_1 и x_2 давление будет иметь минимум.

Свойства разности $x_2 - x_1$ геометрически изображаются свойствами двойной касательной к поверхности. При $x_2 = x_1$ проекция двойной касательной параллельна оси x и отклоняется от нее в прямо противоположных направлениях, в зависимости от того, что больше, x_2 или x_1 . Если общую касательную плоскость катить по поверхности, то направление проекции двойной касательной на плоскость Oxv будет непрерывно меняться, приближаясь у краев поверхности, т.е. при $x = 0$ или $x = 1$, к направлению оси v , если, конечно, сама складка простирается достаточно далеко — до края Ψ -поверхности.

В самом деле, предельным случаем равновесия будет равновесие между двумя фазами, содержащими только одну компоненту, а тогда и x_1 и x_2 — оба равны либо 0, либо 1. Если же складка кончается на самой поверхности — существует конечная точка складки, — то проекция двойной касательной стремится совпасть с касательной к проекции

бинодали, а эта последняя касательная может составлять тот или иной угол с осью v .

§ 105. Изобары

Покажем вкратце, как найти на Ψ -поверхности кривые постоянно-го давления — изобары. Придадим давлению p некоторое значение $\bar{p}$. Будем теперь искать на каждой Ψv -кривой, т. е. на каждой изотерме смеси данного состава, такую точку, где направление касательной определяется уравнением $\frac{\partial \Psi}{\partial v} = -\bar{p}$. Геометрическое место этих точек и даст нам изобару.

Если температура T выше критической (см. § 92) температуры смеси данного состава x , то на такой Ψv -кривой существует лишь одна единственная касательная заданного направления. Если же $T < T_k$, то смотря по величине $\bar{p}$ касательных будет либо одна, либо три. Изобара может, конечно, проходить и в той части поверхности, где расположены неустойчивые фазы.

§ 106. Изотермическое сжатие смесей

Точка P двойной касательной, соединяющей точки A и B общей касательной плоскости, изображает собой некоторый комплекс фаз A и B . Массы фаз A и B , содержащиеся в этом комплексе, относятся между собой как отрезки BP и AP (см. § 95). Свободная энергия комплекса Ψ , изображаемая длиной перпендикуляра, опущенного из точки P на горизонтальную плоскость, меньше, чем свободная энергия однородной смеси, содержащей те же количества обеих компонент.

Если теперь катить общую касательную плоскость по поверхности, то мы получим последовательно все двойные касательные, которые расположатся на некоторой разворачивающейся поверхности R , замыкающей складку снизу. Поверхность R вместе с частью Ψ -поверхности снаружи от бинодали образует «экспериментальную» Ψ -поверхность, изображающую действительно устойчивые состояния, которые всегда можно наблюдать на опыте. Состояния, изображаемые точками Ψ -поверхности между бинодалью и спинодалью, также возможны; они удовлетворяют условиям равновесия, выведенным в § 95, так что распадение на две весьма близкие друг к другу фазы в этой области исключено. Но эти точки расположены над разворачивающейся поверхностью R .

(именно, над краями этой поверхности), и каждая из соответствующих однородных фаз может перейти в комплекс двух фаз, изображаемый некоторой точкой поверхности R (см. § 51), причем переход этот сопровождается, конечно, уменьшением свободной энергии. Подобного рода фазы — «метастабильные» — мы в дальнейшем рассматривать не будем. Что же касается точек Ψ -поверхности, расположенных внутри спинодали и вдобавок над средней частью разворачивающейся поверхности R [точки между B и C на рис. 22. *Прим. перев.*], то состояния, изображаемые этими точками, совсем нельзя осуществить на опыте, ибо они неустойчивы даже по отношению к бесконечно малым изменениям. Проекция экспериментальной Ψ -поверхности на плоскость xv состоит снаружи бинодали из проекции Ψ -поверхности, а внутри бинодали — из проекции разворачивающейся поверхности R ; в этой последней части располагаются проекции K двойных касательных, которые начинаются и кончаются на точках проекции бинодали C .

Мы можем указать теперь из геометрических соображений, что произойдет, если смесь, занимавшую первоначально большой объем и поэтому однородную, сжимать изотермическим путем. Для этого достаточно провести через точку плоскости xv , изображающую начальное состояние системы, прямую Q , параллельную оси v . Если прямая Q не пересечет только что упомянутой проекции бинодали C , то смесь при изотермическом сжатии останется однородной. Такой случай будет иметь место, например, когда складка не простирается по всей ширине поверхности, а начальное состояние системы изображается точкой, расположенной, как точка K на рис. 25. Если же прямая Q пересечет кривую C в двух точках O и E , то однородная смесь, как только объем ее достиг при изотермическом сжатии величины v_D , распадается на две фазы при дальнейшем сжатии; система остается двухфазной в промежутке между D и E , а в точке E превращается опять в однородную смесь. Состав и масса каждой из фаз получаемого комплекса в промежутке между D и E определяются тем, с проекцией какой именно из двойных касательных пересекается в данной своей точке прямая Q ; таким образом, состав и масса обеих фаз системы в промежутке между D и E непрерывно меняются.

Границу между обоими случаями — устойчивостью однородной смеси и распадением смеси на две фазы — образует тот случай, когда начальное положение системы изображается одной из точек касательной к бинодали, проведенной параллельно оси v . Тогда фаза, состав ко-

торой выражается координатой x , равной координате точки касания S (рис. 25), уже не распадается на две фазы. Точка S называется *критической точкой касания* (critical point of contact).

Следует еще указать, что если точка D , где прямая Q впервые пересекает проекцию C бинодали, есть как раз конечная точка складки, то распадение на две фазы носит особенный характер. Действительно, если точка D не есть конечная точка складки, то двойная касательная, проходящая через D , пересечет проекцию бинодали в некоторой точке C , расположенной на конечном расстоянии от точки D . Тогда точка пересечения прямой Q со следующей двойной касательной будет лежать вблизи одного из концов этой последней. Следовательно, процесс распада одной фазы происходит так: сначала возникает в небольшом количестве одна из фаз, значительно отличающаяся по своему составу от D , а остальная масса системы переходит в фазу, весьма близкую по своему составу к фазе D . Совсем иначе обстоит дело, когда D конечная точка складки. Тогда первая двойная касательная, направление которой бесконечно мало отличается от направления касательной к бинодали в конечной точке складки, соединяет между собой две точки бинодали, расположенные по обе стороны конечной точки складки и на весьма малом расстоянии от этой точки. Точка пересечения прямой Q с этой двойной касательной уже не располагается вблизи одного из концов двойной касательной. Следовательно, количества возникающих фаз — величины, уже сравнимые между собой, а состав обеих фаз весьма мало отличается от состава системы в конечной точке складки.

Нетрудно указать, что произойдет в том случае, если, как это может случиться, на рис. 25 конечная точка складки P совпадает не с первой точкой пересечения прямой Q с проекцией C бинодали, а со второй точкой пересечения [т.е. P совпадает не с D , а с E].

§ 107. Обратная конденсация

Замечательное явление наблюдается в том случае, когда сжимаемая смесь обладает таким составом, что прямая Q расположена между критической точкой касания S и конечной точкой складки P . Представим себе, что точка P , как это изображено на рис. 25, располагается со стороны меньших объемов, т.е. слева от S , а точка D пусть будет первой точкой пересечения прямой Q с проекцией бинодали. Когда при сжатии мы достигаем этой точки, то начинает появляться жидкая фаза,

состав которой определяется координатами точки C . При дальнейшем сжатии сначала масса жидкой фазы увеличивается, причем состав этой фазы непрерывно меняется; но затем (как в этом можно убедиться из рис. 25) масса жидкой фазы уменьшается, и в точке E вся жидкость уже исчезнет, и мы опять получаем однородную газообразную смесь. Это явление носит название *обратной конденсации* и было впервые открыто Кузеном для случая смеси метилхлорида с алкоголем. Если конечная точка складки расположена по отношению к критической точке касания со стороны больших объемов, а прямая Q по-прежнему проходит между точками S и P , то имеет место явление, в некотором смысле противоположное явлению обратной конденсации. Сначала появляется газообразная фаза, которая при дальнейшем сжатии в конце концов исчезает.

Для смеси любого состава $x = x_1$ может существовать некоторая температура, при которой критическая точка касания лежит на прямой $x = x_1$, параллельной оси v , а также некоторая другая температура, при которой на этой прямой лежит конечная точка складки. Первая называется *критической температурой смешения*, а вторая — *температурой конечной точки* [plaitpoint temperature].

Из всего предыдущего видно, что критические явления в смесях резко отличаются от критических явлений в однокомпонентной системе. Более подробное изложение читатель может найти во второй части книги ван-дер-Ваальса «Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes» [или в книге И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм «Курс термостатики», ч. II, Бинарные смеси (ОНТИ, 1936)].

Предметный указатель

- Адиабатические процессы 36, 45, 51, 63
- Бинодаль 152, 158
- Ван-дер-Ваальса изотермы 146
- Вант-Гоффа закон 127, 128
- Внутренняя энергия 11, 36
- Второе начало термодинамики 24, 30, 31, 35, 43, 44
- Газ под действием тяжести 74, 77, 109
- Гальванический элемент 52
- Гиббса теорема (парадокс) 113
- Давление 13
- зависимость его от состава смеси 164
- изменение его при изменении состояния 161
- Джоуля опыты со сжатием 47
- Диссоциация газа 143
- Жидкие пленки 52
- Жидкость под действием тяжести 74, 77
- ζ -кривые 91, 98
- ζ -поверхности 102, 105
- Идеальный газ 16, 66
- Изобары 166
- Изотерма критическая 146
- Изотермические процессы 14, 63
- Изотермический процесс 69
- Изотермическое сжатие смесей 166
- Индикатриса 156, 158
- Испарение 21
- Карно цикл 25
- Кельвина и Джоуля эффект 20
- Кельвина принцип 32, 69
- Клапейрона уравнение 55, 82
- Клаузиуса принцип 24
- Количество теплоты 11
- Конечная точка складки 105, 153–155, 159, 161
- Коннодаль 152
- Кривая конечных точек складки 161
- Критическая температура смеси 147
- — смешения 169
- точка касания 168
- Линия нод 152
- Необратимые процессы 68
- Неравновесные состояния 68
- Неустойчивые фазы 79, 166
- Обобщенные координаты 40
- силы 41
- Обратимые процессы 12, 30, 31, 33

- Осмотическое давление 125 — с произвольными параметрами 40
- Первое начало термодинамики 12, 21 Складка 102, 148
- Переохлаждение 93 Смеси 89
- Плавление 21 — в поле сил 122
- Поверхность рассеянной энергии Смешанные кристаллы 106
- 103 Смещение газов 110
- Ψ-поверхности 145, 148, 154 Соотношение между состояниями равновесия 137–141
- Пуассона уравнение 38 Сосуществование фаз 104, 151
- Работа 13, 14, 70 Спинодаль 103, 151, 158
- Равновесие 73 Стефана–Больцмана закон 59
- двух растворов 96 Температура 24, 35
- двух фаз 91, 104, 120 — конечной точки 169
- раствора с солью 96 Теплємкость 16, 17, 38
- смеси с раствором 107 — насыщенного пара 22
- твердой и жидкой фаз 103 Термодинамический потенциал
- трех фаз 104, 132 60, 64, 73, 74, 107
- упругого тела 72 — — смеси 120
- Равновесные состояния 12 Тройная точка 83
- Режеляция льда 58
- Свободная энергия 60, 63, 66, 68, 70, 73, 143 Упругость пара над раствором 84, 86, 142
- — смеси 115, 116, 118 Уравнение состояния 20
- Система 11 Условие равновесия 73, 103, 104, 123, 145, 150
- в поле сил 74, 122, 125 — — многофазных систем 131, 133, 134
- жидкость — пар 79 Устойчивость фазы 91, 150
- из двух гидратов 97
- из двух компонент 89, 95
- из трех компонент 99, 100
- из трех фаз 82
- многофазная 131
- Энтропия 33, 61, 62, 73, 74, 77
- смеси 114

Г. А. Лоренц

ЛЕКЦИИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

Дизайнер М. В. Ботя

Технический редактор А. В. Ширококов

Компьютерный набор и верстка Ю. М. Шарычева

Корректор О. Ю. Кучеренко

Подписано в печать 29.01.01. Формат $60 \times 84\frac{1}{16}$.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,23. Уч. изд. л. 10,32.

Гарнитура Computer Modern Roman. Бумага офсетная № 1.

Тираж 1000 экз. Заказ №

Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика»
426057, г. Ижевск, ул. Пастухова, 13.

Лицензия на издательскую деятельность ЛУ № 084 от 03.04.00.

<http://rcd.ru> E-mail: borisov@uni.udm.ru

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных диапозитивов в ГИПП «Вятка».

610033, г. Киров, ул. Московская, 122.
